Digitized by Google

Acc. 49940.

UNIVERSI

Digitized by Google

Digitized by Google

Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften, den 31. März 1831.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

F. Wöhler.

Eilfter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1832.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt.

Physik und Chemie.

		Seite
Schall.	Geschwindigkeit desselben	1
	Fortpflanzung der Bewegung in elastischen Medien	2
	Gränze der Hörbarkeit der Töne	2
	Klangfiguren	4
Licht.	Polarisation desselben	4
	Verhältniſs zwischen dem Brechungs- und Polarisationswinkel bei Körpern mit einfacher Strahlenbrechung	7
	Ungleiche Brechbarkeit der Lichtstrahlen	7
	Zurückwerfung des Lichts von ebenen Metallspiegeln	8
	Eindruck des Lichts auf das Sehorgan	8
	Vermögen der Lichtstrahlen, Electricität und Magnetismus zu erregen	9
	Phosphorescenz der Körper durch electrische Schläge	10
Wärme.	Polarisation der Wärmestrahlen, verneint	10
	Specifische Wärme der festen Körper	11
	Wärmeleitungs-Vermögen des Platins	13
	Leidenfrost'scher Versuch	13
	Gleichgewicht der Wärme in verschlossenen Räumen	14
	Kälte-Erzeugung	15
Electricität.	Ueber die erste Ursache der hydroelectrischen Phänomene	16
	Electr. Polarität zwischen homogenen Metallen	20
	Erklärung der unipolaren Leiter	21
	Electrisch-chemische Wirkungen	23

Digitized by Google

		Seite
	Physiologische Erscheinungen der electr. Entladung	24
	Vergleichbare Galvanometer	26
	Ein thermomagnetischer Multiplicator, das empfindlichste aller Thermoscope	26
	Erregung der Electricität durch Erwärmung	28
Magnetismus.	Electromagnetische Ladung von weichem Eisen	29
	Veränderungen der Intensität des Erdmagnetismus	30
	Declination der Magnetnadel im asiatischen Ruſsland	32
	v. Humboldt's Verein für magnetische Beobachtungen	32
	Gesetze für die Wirkung der magnetischen Kraft auf Entfernung	33
	Auſserordentlicher Druck durch Spiral-Windungen	33
Allgemeine Eigenschaften der Körper.	Specifisches Gewicht	34
	Bestimmte Gränze der Verdunstung	38
	Brown's Molecular-Bewegung	39
	Veränderungen im Volum der Körper bei Verbindungen	40
	Atomgewichte	43
	Körper von gleicher Zusammensetzung und ungleichen Eigenschaften	44
Metalloïde u. ihre Verbindungen unter sich.	*Sauerstoffgas*, gibt kein Licht beim Zusammendrücken	48
	Schwefel, Verhalten bei seinem Erstarren	50
	Phosphor, Pulverisirung desselben	50
	Oxydation dess. in Metallsalz-Lösungen	51
	Phosphorwasserstoff in fester Form	51
	Phosphorfeuerzeuge	52
	Brom, Reagentien darauf	53
	Scheidung von Chlor und Brom	53
	Jod, Verbindungen mit Chlor	54
	Kohlenstoff, Wirkungen der thierischen Kohle auf Auflösungen unorganischer Stoffe	58
	Freiwillige Entzündung von Kohlenpulver	60
	Cyan, Umwandlung in Azulminsäure	61
	Atmosphärische Luft, Kohlensäuregehalt	61
	Wasser, Tension des Wassergases in der Luft	66
	Neues Hygrometer	67
	Destillation von Wasser	68
	Spec. Gewicht des Eises	68
	Salpetersäure, Bereitung	69
	Schwefelsaure salpetrige Säure	72
	Phosphorsäure, Entdeckung vor'm Löthrohr	73
	Chlorsäure und *Oxychlorsäure*	74
	Jodsäure	75
	Chloroxalsäure	77
	Cyansäure und *Cyanursäure*	79
	Borsäure, Sättigungscapacität	88
Metalle, electronegative.	Fällung der Metalle in zusammenhängendem Zustand auf nassem Wege	89
	Selen	90
	Arsenik, Oxydation in Wasser	91

Digitized by Google

		Seit
	Arsenige Säure, vermuthete Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen	9
	Arsenikwasserstoff	9
	Wirkung des Arseniks auf Alkalien bei höherer Temperatur	9
	Phosphorarsenik	9
	Vanadin	9
	Antimon, Krystallform	10
	Arsenikgehalt desselben	10
	Tellur, vermeintliches Wasserstofftellur	11
	Titan, Reduction	11
	Gold, Knallgold	11
	Goldpurpur	11
Electropositive.	*Kalium*, mit Phosphor	12
	Kali, Darstellung im Groſsen aus Feldspath	12
	Baryum, krystallisirtes Superoxyd	12
	Entdeckung von Baryterde und Strontianerde in Kalkerde	12
	Calcium, Erglühen der Kalkerde beim Löschen	12
	Magnesium, Reduction und Eigenschaften	12
	Mangan, Schmelzbarkeit des Oxyduls	12
	Mangansäure	12
	Zink, Auflösung in Schwefelsäure	12
	Fremde Stoffe im Zink	12
	Zinkzinn, verbunden mit Bleizinn	12
	Krystallisirtes Zinkoxydhydrat	12
	Schwefelzink	12
	Eisen, Analysen von Roheisen, Stahl und Stabeisen	12
	Krystallisirtes Zinn-Eisen	12
	Ammoniak in Eisenoxyd	13
	Kobalt, Reinigung des Oxyds	13
	Nickel, Reinigung des Oxyds	13
	Wismuth, Krystallisation	13
	Ausdehnung beim Erstarren	13
	Schwefelwismuth	13
	Leichtflüssiges Metallgemische	13
	Blei, neue Analyse des Oxyds	13
	Bleioxydhydrat	13
	Kupfer von ungewöhnlicher Weichheit	13
	Phosphorkupfer	13
	Quecksilber, Entdeckung von Wismuth darin	14
	Silber, absorbirt Sauerstoffgas im Schmelzen	14
	Verbindung mit Phosphor	14
	Rhodium, Auflösung in Phosphorsäure	14
	Iridium und *Osmium*	14
Salze.	Verschiedenheit der Phosphate und Paraphosphate	14
	Trennung von arsenigsaurer Kalkerde von arseniksaurer	14
	Phosphat und Paraphosphat von Silber	14
	Verbindungen von Ammoniak mit Chlorüren	15

Digitized by Google

		Seite
	Verbindungen von Ammoniak mit Sauerstoffsalzen	155
	Bromüre	156
	Entdeckung eines Chlorgehalts in Bromüren	158
	Entdeckung von Jod in Chlorüren	159
	Chlorigsaure Salze	159
	Verbindungen zwischen Salzen auf trocknem Wege	160
	Kalisalze. Saures schwefelsaures Kali	162
	— isomorphe	163
	Jodsaures Kali in mehreren Sättigungsstufen	165
	Cyanursaures Kali	166
	Jodkalium mit arseniger Säure	167
	Natronsalze. Arsenikhaltiges Kochsalz	167
	Phosphorsaures Natron-Lithion	168
	Silicate von Natron u. a. Basen, Glas	168
	Ammoniaksalze. Zersetzung des oxalsauren Ammoniaks	171
	Oxamid	171
	Baryterde, kohlensaure, Löslichkeit in Wasser	173
	Strontianerde, schwefelsaure	173
	Kalkerde, schwefelsaure (Gyps)	173
	Zinkoxyd, schwefelsaures	174
	— basisch schwefelsaures	175
	Cyanzink-Ammoniak	178
	Cadmium, basisch schwefelsaures	179
	Eisensalze, basisches Chloreisen	179
	Jodsaures Eisenoxydul	180
	Kohlensaures und basisch schwefelsaures Eisenoxyd	180
	Crocus martis aperitivus	182
	Lösliches Berlinerblau	183
	Manganoxydul, schwefelsaures	184
	Wismuth, basisch salpetersaures und Chlorür	187
	Quecksilberchlorid, basisches	187
	Cyanquecksilber und Doppelsalz desselben mit Chlorkalium	187
	Silbersalze, Chlorsilber	188
	Borsaures Silberoxyd	188
	Goldsalze, doppelte mit alkalischen Chlorüren	189
	Platinchlorüre mit Chlorzink	191
	Antimonchlorür, basisches	191
Chemische	Gold- und Silber-Controlle	191
Operationen.	Derosne's Abdampfungs-Apparat	194
	Filtrir- und Wasch-Anstalt	195

Mineralogie.

	Mineralsystem	198
Neue	Tellursilber und Tellurblei	199
Mineralien.	Vanadinsaures Blei	200

		Seite
	Basisch molybdänsaures Blei	201
	Zwei Drittel schwefelsaure Thonerde	201
	Peganit, Hedyphan, Polisphärit, Antimonphyllit und Dermatin	201
Bekannte	Tellurwismuth	202
Mineralien.	Gediegen Palladium	202
	Diamant	203
	Diaspor	203
	Wad	203
	Vesuvian	203
	Glimmer	204
	Chiastolith	204
	Lava, lithionhaltige	205
	Zinnhaltiger Tantalit	205
	Wawellit, Krystallform	206
	Kieselmalachit	206
	Arseniksaures Kupfer	206
	Kupferschaum	206
	Steinsalz, in Wasser decrepitirendes	207
	Natürliche Schwefelsäure	207
	Schwefelsaures Uran, Johannit	208
	Bernstein in Sandstein	208

Pflanzenchemie.

Organische Analyse.	Zusammensetzung organischer, besonders vegetabilischer Körper, theoretisch betrachtet	210
	Methoden der organischen Analyse	213
	Kupfer in der Pflanzenasche	216
Pflanzensäuren.	Essigsäure	216
	Aepfelsäure	217
	Weinsäure	218
	Traubensäure, metamorphische Weinsäure	219
	Chinasäure	220
	Senfsäure	221
	Kahinkasäure	222
	Rocellsäure	224
	Baldriansäure	225
	Aspartinsäure	227
Vegetabilische Salzbasen.	Analyse derselben	228
	Preisfrage, ihre Entdeckung und Scheidung betreffend	233
	Scharfe Reaction auf dieselben	235
	Strychnin	236
	Brucin	237
	Morphin	238
	Chinin und Cinchonin	240
	Veratrin	244

Digitized by Google

		Seite
	Corydalin	244
	Buxin	245
Indifferente Pflanzenstoffe.	Stärke aus Eicheln	246
	Pollen	246
	Verseifung und Zusammensetzung der fetten Oele	247
	Lorbeeröl	252
	Verbindung der flüchtigen Oele mit Jod	252
	Rosenöl	255
	Stearopten aus Münzöl	255
	Pomeranzenblüthwasser	256
	Bittermandelöl	256
	Salveiöl	260
	Cajeputöl	260
	Nelkenöl	261
	Campher und Camphersäure	261
Harze.	Copal	264
	Sandarach	271
	Strasburger Terpenthin	273
	Flechtenroth aus Lichen rocella	275
	Erythrin	275
	Erythrinbitter	277
	Pseudoerythrin	279
	Rother Farbstoff in Hypericum perforatum	279
Besondere Stoffe.	Luteolin	280
	Morin	280
	Amygdalin	280
	Salicin	282
	Populin	286
	Corticin	288
	Columbin	288
	Cinin	290
	Arthanatin	290
	Asparagin	291
	Coloquintenbitter	294
	Cathartin und Cytisin	294
	Amanitin	295
Zerstörungsproducte der Pflanzenstoffe.	Zersetzung von Pflanzenstoffen durch Schmelzen mit kaustischem Kali; Bildung einer eigenen Säure	295
	Weinmesser	297
	Gährungsproducte, Analyse von Biersorten	297
	Opium im exportirten Londoner Porter	298
	Wein	300
	Reinigung von Kartoffel-Branntwein	301
	Salzsäureäther und Chloräther	302
	Aetherbildung durch electr. Einwirkung	303
	Wirkung der Bromsäure und Chlorsäure auf Alkohol	303
	Cyanäther	304
	Weinöl	305
	Weinschwefelsaurer Baryt	305

Digitized by Google

		Seite
	Paraffin	305
	Moder	307
	Honigsteinsäure	309
	Organischer Stoff in Mineralwasser	309
	Analyse ganzer Pflanzen oder ihrer Theile	311

Thierchemie.

	Nervenkraft, ob in electrischen Strömen bestehend	313
	Färbung thierischer Stoffe mit salpeters. Quecksilber	314
	Zersetzung der Thierstoffe mit Alkali	314
	Silber im lebenden thierischen Körper	315
	Blut, dessen Farbstoff	315
	Blutflecken von Wanzen	318
	Mangan im Blut	318
	Harnstoff, dessen Zusammensetzung	319
	Harnsäure	321
	Cyanursaurer Harnstoff	322
	Purpursäure	322
	Erythrische Säure	323
	Oxydirte Harnsäure	323
	Speichel	324
	Milch	325
	Käse, verfälscht mit Stärke	329
	Analyse der Retina	330
	Fleischextract	330
	Rindvieh-Excremente	331
	Leberthran	334
	Eieröl	335
	Luft in Hühnereiern	336
	Blutigel-Coccons	336
Krankheits-producte.	Diabetischer Pferdeharn	337
	Flüssigkeit in einer Kysta	337
	Hydropische Flüssigkeit	337
	Fettgeschwulst	337
	Harnsteine	337
	Concrement in der Luftröhre	338
	Speichelstein	338
	Ungewöhnlicher Gallenstein	339
	Hornartige Auswüchse auf Menschen	339
	Gas aus dem Magen einer trommelsüchtigen Kuh	339

Geologie.

Leonhard's Grundzüge der Geologie u. Geognosie	340
Hisinger's Beiträge zur Geognosie Schwedens	341

Digitized by Google

	Seite
Geogonische Theorie von H. Davy	342
Electrischer Zustand der Gänge	350
Temperatur und Salzgehalt des Oceans	350
Niveau-Unterschied des stillen und atlantischen Oceans	352
Vulkane in Central-Asien	352
Erdbeben	352

Digitized by Google

Physik und Chemie.

Schall. Dessen Geschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit des Schalls ist, wie die vorhergehenden Jahresberichte bezeugen, in den letzteren Jahren ein Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Bekanntlich gab Newton's Formel kein richtiges Resultat der Berechnung für diese Geschwindigkeit, und de la Place fand, daſs dabei noch die Anwendung des Verhältnisses zwischen der specifischen Wärme der Luft bei constantem Druck und bei constantem Volumen fehlte, wodurch sich das berechnete Resultat dem gefundenen ziemlich näherte, jedoch stets noch eine zu geringe Geschwindigkeit angab. Nachdem dieses Verhältniſs durch Dulong's vortreffliche Versuche über die specifische Wärme der Gase mit viel gröſserer Genauigkeit als früher ausgemittelt worden war (Jahresb. 1831, p. 47.), hat es Simons *) auf die Berechnung der, von seinen Landsmännern Moll und van Beck vor einigen Jahren angestellten Versuche **) angewendet, und hat dabei gefunden, daſs Rechnung und Versuche so nahe mit einander übereinstimmen, daſs die Resultate der letzteren, zufolge ihrer unvermeidlichen Beobachtungsfehler, um die der Berechnung, um weniges darüber oder darunter schwanken.

---

*) Poggendorff's Annal. XIX. 115.

**) Jahresb. 1827. pag. 12.

Herapath *) hat für die Berechnung der Geschwindigkeit des Schalls andere Formeln aufgestellt, die sich auf seine eigenen Ansichten von der Natur und Constitution der Luftarten gründen, deren Resultat ebenfalls sehr nahe mit dem der Beobachtungen und vollkommen mit der Zahl des Mittelresultats von Moll's und van Beck's Versuchen übereinstimmen. In Betreff der Formeln selbst verweise ich auf Herapath's Abhandlung, worin auſserdem eine Anwendung seiner Ideen auf Berechnung der, mit der Höhe der Atmosphäre abnehmenden Temperatur und Pression enthalten ist.

Ueber Fortpflanzung der Bewegung in elastischen Medien.

In einer Abhandlung, betitelt: Memoire sur la propagation du mouvement dans les milieux elastiques **), hat Poisson seine mathematisch-theoretischen Forschungen über die Schwingungen in luftförmigen Körpern fortgesetzt, nachdem er schon früher seine Untersuchungen in Betreff des Verhaltens in starren Körpern mitgetheilt hat (Jahresb. 1829, p. 4.). Die Natur dieser Arbeit bringt es mit sich, daſs ihre Ergebnisse in einem kurzen Bericht nicht mittheilbar sind, und in der Arbeit selbst studirt werden müssen.

Ueber die Gränze der Hörbarkeit der Töne.

Eine Untersuchung über die Gränze der Hörbarkeit der Töne ist von Savart angestellt worden ***). Man ist ziemlich einig darüber, daſs der niedrigste hörbare Ton aus ungefähr 30 Schwingungen auf die Secunde gebildet wird, allein über die Gränze der hohen Töne ist man verschiedener Meinung gewesen. Chladni nahm an, daſs 12000 einfache Schwingungen der höchste hörbare Ton seien, Biot setzt ihn

*) Journal of Science, Litterature and Art. N. S. VII. 167.

**) Annal. de Chim. et de Phys. XLIV. 423.

***) A. a. O. pag. 337.

Digitized by Google

auf 8192, und Wollaston auf 21000 Schwingungen. Savart setzte sich vor, dieſs auf experimentalem Wege auszumitteln. Er fand, daſs ein Streifen von Glas, von 3 Millimeter Durchmesser und 159 M. M. Länge, einen hörbaren Ton gab, obgleich die Anzahl seiner Schwingungen bis zu 31000 in der Secunde stieg. Bei Verkürzung des Streifens zu 150 M. M., wo er 33000 Schwingungen machte, wurde der Ton zuweilen gehört und zuweilen nicht. Auch mit Streifen von Stahl wurden Töne von 30 bis 32000 einfachen Schwingungen gehört. Allein da man dabei auch die Gränze der Hörbarkeit mit der Schwäche des entstehenden Tons verwechseln kann, so versuchte Savart eine andere Methode zur Hervorbringung von Tönen, nähmlich vermittelst gezähnter, mit Schnelligkeit umgedrehter Räder, deren Zähne gegen einen kleinen keilförmigen Körper oder gegen einen scharfen Luftstrom stieſsen, der aus einer feinen Röhre in einer mit der Ebene des Rades rechtwinkligen Richtung gegen sie gerichtet wurde. Da durch Vergröſserung des Durchmessers des Rades, bei gleichbleibendem Abstand zwischen den Zähnen in der Peripherie, die Anzahl der tongebenden Stöſse, die in einer gegebenen Zeit entstanden, nach Belieben vermehrt werden konnte, so wurde es möglich, den Ton zu hören, der von 24000 Stöſsen in der Secunde entstand, und der folglich 48000 einfachen Schwingungen entsprach. Bei 15000 Stöſsen fing der Ton an, an Stärke abzunehmen, allein es war dann nicht möglich, genau zu bestimmen, bei welcher Anzahl seine Hörbarkeit aufhörte. Savart schlägt vor, bei Maschinerien, wo die Schnelligkeit der Bewegung von Rädern genau gemessen werden muſs, dieses Prinzip anzuwenden, welches durch die

Digitized by Google

Höhe des Tons die Geschwindigkeit der Bewegung der Räder mit groſser Genauigkeit angiebt.

Klangfiguren. Strehlke *) hat seine Versuche über die Klangfiguren (Jahresbericht 1827) fortgesetzt, und hat zu zeigen gesucht, daſs die ihm von Chladni gemachten Einwürfe nicht das beweisen, was dieser zu beweisen suchte; die nun erhaltenen Resultate seiner Versuche stimmen sehr nahe mit mathematischen Berechnungen überein, die er auch anführt, aber deren Erörterung auſser den Gränzen dieses Berichts liegt, weshalb ich auf seine eigene Arbeit verweise. Eine von Strehlke**) beobachtete neue, recht interessante Erscheinung, die durch das Zittern einer tönenden Scheibe hervorgebracht werden kann, ist folgende: Wird eine Messingscheibe, auf der man eine dünne Lage von Wasser ausgebreitet hat, im directen Sonnenschein in tönende Schwingung gebracht, so erblickt man, indem man eine dazu günstige Stellung zwischen der Sonne und der Scheibe beobachtet, dicht darüber zwei doppelte Regenbogen. Von der Scheibe werden eine Menge kleiner Tröpfchen in die Höhe geworfen, um so feiner je höher der Ton ist, und indem man sich den Tröpfchen mehr nähert, sieht jedes Auge seinen eigenen doppelten Regenbogen.

Licht. Polarisation. Brewster hat mehrere sehr interessante Abhandlungen über die Polarisation des Lichts mitgetheilt. In einem gedrängten Berichte von den, über diesen Gegenstand erscheinenden Arbeiten Rechenschaft zu geben, ist eine schwere Aufgabe. Diesem Gegenstande können nur diejenigen folgen, die sich dem höheren Studium der Physik vollkommen wid-

---

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 198.

**) A. a. O. pag. 475.

Digitized by Google

men, und für diese werden Auszüge niemals befriedigend sein; für andere dagegen werden Auszüge niemals populär genug, um ihnen dadurch einen Begriff von den in dem Gegenstande gemachten Fortschritten zu geben. Brewster's Abhandlungen betreffen folgende Punkte: 1) *Ueber die Gesetze für die partielle Polarisation des Lichts durch Reflection* *). Er sucht darin zu zeigen, daſs das Polarisations-Phänomen durch Brechung gegen eine Fläche, welches alle Anderen für eine Theilung des gebrochenen Lichtes in eine gewöhnliche und eine auſserordentliche oder polarisirte Portion von Strahlen halten, nichts anders als eine, wenn ich so sagen darf, unvollständig bewirkte Polarisation ist, welche durch wiederholte polarisirende Brechungen zuletzt so vollständig polarisirt wird, daſs kein gewöhnliches oder unpolarisirtes Licht übrig bleibt. 2) *Ueber die Gesetze für die partielle Polarisation des Lichts durch Refraction* **), enthält eine ähnliche Darstellung über Polarisation beim Durchgang durch Media diaphana. 3) *Ueber die Hervorbringung regelmäſsiger doppelter Refraction in den kleinsten Theilchen der Körper durch bloſsen Druck, nebst Beobachtungen über die Ursache der doppelt refringirenden Structur der Körper* ***). Brewster hatte gleiche Theile Harz und weiſses Wachs zusammengeschmolzen und, während die Masse noch flüssig war, eine dünne Schicht davon zwischen zwei ebene Glasscheiben gepreſst. Sie war durchsichtig in Refraction, aber weiſs und undurchsichtig in Reflection, und hatte in Refraction polarisirende Ach-

*) Edinburgh Journal of Science N. S. III. 160.

**) A. a. O. pag. 218.

***) A. a. O. pag. 328.

Digitized by Google

ſen in allen Richtungen. Als er einen Tropfen auf eine ebene Glasſcheibe fallen lieſs, und auf denſelben, nachdem er faſt erſtarrt, aber noch etwas weich war, eine kleine runde Glasſcheibe legte und ihn rechtwinklig auf ſeine Baſis zu einer dünnen Schicht zwiſchen beiden Gläſern zuſammendrückte, ſo war dieſe ebenfalls in Refraction durchſichtig und hatte regelmäſsige polariſirende Achſen, die mit der Richtung der zuſammendrückenden Kraft auf allen Punkten ihrer Oberfläche, aber in keinen anderen Richtungen, parallel waren. Aus dieſer Thatſache leitet Brewſter eine Erklärung der doppelten Strahlenbrechung kryſtalliſirter Körper ab, indem er annimmt, daſs die Kraft, welche die Molecule zu den regelmäſsigen Formen der Kryſtalle vereinigt, in einer Richtung einen gröſseren Druck ausübe, als in einer anderen, welcher Druck aufhöre, wenn der Kryſtall geſchmolzen oder ſonſt flüſſig gemacht werde, wodurch auch die doppelte Strahlenbrechung aufhöre und durch Erſtarrung nicht wiederkomme, wenn er dabei nicht wieder Kryſtallform annehmen kann; z. B. geſchmolzener und wieder erſtarrter Quarz bringt nicht die doppelte Strahlenbrechung hervor, welche Quarzkryſtalle zeigen, zum Beweis, daſs das Phänomen keine Eigenthümlichkeit der Molecule iſt. Hieraus entnimmt er ferner eine Erklärung der Eigenſchaft gewiſſer Kryſtallformen, eine, oder zwei, oder drei Polariſationsachſen zu haben, und ſucht endlich, durch Anwendung derſelben Grunderklärung, das von Mitſcherlich entdeckte Phänomen begreiflich zu machen, daſs ſich die Winkel der polariſirenden Achſen, ſo wie die körperlichen Winkel bei einem rhomboëdriſchen Kryſtall, mit der Temperatur ändern. 4) *Ueber die Wirkung, wel-*

*che von der Rückſeite durchſichtiger Scheiben auf das Licht ausgeübt wird *).*

Verhältniſs zwiſchen dem Brechungs- u. Polariſations-Winkel bei Körpern mit einfacher Strahlenbrechung.

Es iſt bekannt, daſs Malus, der Entdecker der Lichtpolariſations-Phänomene, kein Verhältniſs zwiſchen dem Brechungs- und Polariſationswinkel bei mehreren durchſichtigen Körpern, mit denen er darüber Verſuche anſtellte, auffinden konnte, und daſs Brewſter ſpäter dafür ein ſehr einfaches Geſetz nachwies, daſs nähmlich der Index der Brechung gleich iſt mit der Tangente des Polariſationswinkels, d. h. daſs bei der vollkommenſten Polariſation durch Reflection von der Oberfläche eines durchſichtigen Körpers der reflectirte Strahl mit dem gebrochenen einen rechten Winkel bildet. A. Seebeck (ein Sohn des berühmten Entdeckers der thermomagnetiſchen Erſcheinungen) hat durch eine Reihe genauer Verſuche die Richtigkeit dieſes Geſetzes geprüft, und daſſelbe mit der Erfahrung vollkommen übereinſtimmend gefunden **). — Zu ſeinen Verſuchen nahm er Körper mit einfacher Strahlenbrechung, nähmlich mehrere Glasſorten, Fluſsſpath, Opal, Pyrop und gelbe Blende, und es ergab ſich dabei, daſs die Abweichungen, welche zwiſchen den Reſultaten der Verſuche und der Berechnung ſtatt fanden, nur mit ſehr kleinen Gröſsen um das Reſultat der letzteren ſchwankten.

Ungleiche Refrangibilität der Lichtſtrahlen.

Challis ***) hat eine theoretiſche Erklärung der ungleichen Refrangibilität der Lichtſtrahlen verſucht, mit Zugrundlegung der Hypotheſe, daſs das Licht in Undulationen beſtehe. Ich muſs natürlicherweiſe ganz auf ſeine Abhandlung verweiſen.

---

*) Poggendorff's Annal. XIX. 518.

**) A. a. O. XX. 27.

***) Philoſophical-Mag. and Annals of Philoſophy, VIII. 169.

Digitized by Google

Zurückwerfung des Lichts von ebenen Metallspiegeln.

Ueber die Bestimmung der Quantität von Licht, welches von ebenen Metallspiegeln zurückgeworfen wird, hat Potter mehrere Versuche angestellt *). Die Veranlassung dazu war die von ihm gemachte Beobachtung, daſs die Quantität von reflectirtem Licht in dem Maaſse geringer wurde, als das Licht in einer schieferen Richtung auf den Spiegel auffiel, was ganz das Gegentheil von dem ist, was Newton gefunden hatte. Zu diesem Endzweck construirte er sich ein Photometer, welches er auch beschreibt, und vermittelst dessen er seine Vermuthung bestätigt fand; war z. B. der Einfallswinkel 20°, so verhielt sich das zurückgeworfene Licht zur ganzen Lichtmasse = 69,45 : 100; bei einem Winkel von 40° = 66,79 : 100, und bei einem v. 60° = 64,91 : 100. Auch glaubt er durch seine Versuche erwiesen zu haben, daſs sich das Reflectionsvermögen polirter Metalle nicht wie ihre Dichtigkeit verhalte; sondern bei senkrechtem Auffallen des Lichtes will er es fast ganz im Verhältniſs zur specifischen Wärme der Metalle gefunden haben.

Eigenschaften des Licht-Eindrucks auf das Sehorgan.

In einer ganz interessanten Abhandlung hat Plateau die Dauer und Stärke des Eindrucks, den ungleich gefärbtes Licht auf das Sehorgan ausübt, untersucht **). Er fand, daſs der stärkste und längste Eindruck in folgendem Verhältniſs statt findet: weiſs, gelb, roth und blau. Jedoch ist der Unterschied nicht groſs; von Weiſs und Gelb dauerte der Eindruck 0,35 einer Secunde, von Roth 0,34, und von Blau 0,32. Dagegen fand er, daſs sich der Eindruck der beiden letzteren Farben in jedem Zeitmoment weniger veränderte, als der von den beiden

*) Edinb. Journal of Science N. S. III. 278.

**) Poggendorff's Annal. XX. 304. 543.

Digitized by Google

ersteren. Die Versuche, wodurch er diese Verhältnisse bestimmte, sind einfach und sinnreich, und zeigen eine Menge interessanter Erscheinungen in Betreff der Wirkung, die von Gemischen schnell wechselnder Farben, und von ungleich gefärbten und gestalteten, mit einer gewissen Geschwindigkeit sich kreisförmig bewegender Flächen, auf das Sehorgan hervorgebracht werden.

Vermögen der Lichtstrahlen, Electricität u. Magnetismus zu erregen.

Von Matteucci und Barlocci *) sind Versuche angegeben worden, die beweisen sollen, daſs die Sonnenstrahlen das Vermögen besitzen, in den Körpern, auf die sie fallen, electrischen und magnetischen Zustand hervorzubringen. Bei keinen Untersuchungen wird man leichter in Irrthümer geführt, als bei diesen, wie auch aus den im vorhergehenden Jahresb., p. 39., angeführten vermeintlichen photomagnetischen Erscheinungen, die eine Zeit lang die Physiker Europa's beschäftigten, zu ersehen ist. Nach Matteucci's Angabe divergiren die Goldblätter eines dem Sonnenschein ausgesetzten Electrometers, und gibt eine von dem Sonnenlichte bestrahlte Glasscheibe nach einer Weile deutliche Zeichen von Electricität. Nach Barlocci zieht ein Magnet, der vorher höchstens nur 22 Unzen trug, wenn er 3 Stunden lang dem unmittelbaren Einflusse des Sonnenlichtes ausgesetzt wird, 24 Unzen, und nach 24stündigem Aussetzen 44 Unzen. Um den electrischen Einfluſs des Lichts zu beweisen, armirte Barlocci einen Frosch mit Kupferdräthen, die an beiden Enden zu einer dünnen Scheibe ausgeplattet waren; diese wurden geschwärzt, und auf die eine lieſs er den violetten Strahl des prismatischen Farbenbildes, und auf die andere den rothen fallen. Als nun da-

*) Jahrb. der Chemie u. Physik 1830. I. 67. u. 69.

bei diese Dräthe in leitende Berührung mit einander gesetzt wurden, geriethen die Muskeln des Frosches in Zuckung.

Phosphorescenz, durch electr. Schläge bewirkt.

Wie bekannt, zeigte v. Grotthuſs schon vor 16 Jahren in Schweigger's Journal für Chemie und Physik XIV. p. 177., daſs die Eigenschaft des Chlorophans (Fluſsspaths von Nertschinsk), bei gelindem Erhitzen leuchtend zu werden, wenn er sie durch stärkeres Erhitzen verloren hat, wieder hervorgerufen werde, wenn man dicht über seine Oberfläche mehrere starke Funken von electrischen Schlägen hinwegleitet, und daſs das Licht des electrischen Schlages im Allgemeinen die Eigenschaft habe, diejenigen Körper, die dessen fähig sind, phosphorescirend zu machen. Es ist mir nicht bekannt, daſs diese Angaben später einer Prüfung unterworfen worden wären, allein sie haben nun durch Pearsall *) eine Bestätigung erhalten, welcher, dem Anschein nach unbekannt mit dem, was schon vorher über diesen Gegenstand gethan war, dieselben Versuche, wie Grotthuſs, und mit denselben Resultaten angestellt hat. Er nahm zu diesen Versuchen Chlorophane, die ihre phosphorescirende Eigenschaft verloren hatten, mehrere Kalkspatharten und Diamanten. Mit dem Fluſsspath glückte der Versuch immer, mit dem Kalkspath weniger gut, und mit den Diamanten variirte das Resultat auf die Weise, daſs manche von 12 bis 15 electrischen Schlägen phosphorescirend wurden, andere nicht.

Wärme. Polarisation der Wärmestrahlen.

Bérard und einige andere Naturforscher haben gefunden, daſs Wärmestrahlen von nicht leuchtenden Körpern, dieselbe Art doppelter Refraction

---

*) The Journal of the Royal Institution of great Brit. I. 77.

Digitized by Google

und Reflection, d. h. Polarisation, erleiden, wie leuchtende Srahlen; und es wäre in der That sonderbar, wenn sie nicht mit jeder Art Radiation übereinkäme. Baden Powell *) erhielt bei Wiederholung von Bérard's Versuchen keine Resultate, die eine Polarisation zu erkennen gegeben hätten, wie es ihm auch aus seinen eigenen Ideen über den Unterschied zwischen leuchtenden und wärmenden Strahlen, als dem Resultate seiner früher angestellten und bekannt gemachten Versuche, folgen zu müssen schien.

Specifische Wärme fester Körper.

W. Weber **) hat einige höchst interessante Forschungen zur Bestimmung der specifischen Wärme geschmeidiger Metalle angestellt. Diesen Forschungen liegt folgender Umstand zu Grund: Man spannt eine Saite von Metalldrath mittelst eines Gewichts auf, doch so, daſs dadurch nicht die Elasticitätsgränze des Drathes überschritten, d. h. keine bleibende Verlängerung desselben bewirkt wird, und hat eine Anstalt, vermittelst deren man den gespannten Drath, unbeschadet seiner Form, auf einer gewissen Länge so einklemmt, daſs wenn das Gewicht weggenommen wird, er doch in dieser ganzen Länge gespannt bleibt. Genau in der Mitte dieses Stücks hat man ebenfalls eine Vorrichtung zum Fixiren der Saite, so daſs, wenn die erste Einklemmung geöffnet, und also die eine Hälfte der Saite frei wird, sich die andere Hälfte doch unverändert gespannt erhält. Wird nun die Spannung in der freien Hälfte bis zu einem gewissen Grad vermehrt, und dann mittelst Einklemmens fixirt, so erhält man die beiden Hälften der Saite ungleich gespannt. Wird alsdann die Span-

*) Edinb. Journal of Sc. N. S. III. 279.

**) Poggendorff's Annal. XX. 177.

Digitized by Google

nung in der Mitte nachgelassen, so verkürzt sich die eine Hälfte, und verlängert sich die andere; die erstere, die an Volumen zunimmt, indem sich ihr Durchmesser vergröſsert, kühlt sich ab, und die zweite, die sich verlängert und ein geringeres Volumen bekommt, erwärmt sich, und hierbei findet nun etwas ganz Analoges wie bei den Gasen statt, wenn man zwischen zwei gleichen Behältern, in denen Gas von verschiedenem Druck enthalten ist, eine mit einem Hahn versehene Communicationsröhre hat, und diesen Hahn öffnet, so daſs sich die Gase mit einander in's Gleichgewicht setzen können, wobei denn bekanntlich die Temperatur in dem einen Behälter um eben so viel steigt, als sie in dem anderen fällt. Um ein Maaſs für die Wärme-Entwickelung zu haben, wurde sowohl die ganze Saite, als auch jede Hälfte für sich in ihrem ungleichen Spannungs-Zustand, gleichzeitig mit einer Stimmgabel in tönende Vibration gesetzt. Die dabei in einer gegebenen Zeit entstehenden Schwingungen wurden daraus berechnet, daſs die Schallwellen der Saite, mit denen der Stimmgabel nicht gleiche Breite hatten (vergl. Jahresb. 1831, p. 1.), da die ungleichen Anzahlen ein Maaſs für die Spannung gaben, woraus die Temperatur-Veränderung berechnet werden konnte. In Betreff der Einzelnheiten, die auſser den Gränzen dieses Berichtes liegen, muſs ich auf die Abhandlung verweisen. Die Versuche wurden mit Dräthen der 4 Metalle: Eisen, Kupfer, Silber und Platin, angestellt, und die Berechnungen gaben für die specif. Wärme dieser Metalle *bei constantem Volumen* folgende Zahlen, berechnet nach den dabei stehenden Zahlen für specifische Wärme bei constantem Druck, abgeleitet aus Dulong's und Petit's bekannter Arbeit.

	Const. Druck.	Const. Volum.
Eisen	0,1100	0,1026
Kupfer	0,0949	0,0878
Silber	0,0557	0,0525
Platin	0,0314	0,0259

Wärmeleitungs-Vermögen des Platins.

Im Jahresb. 1829, p. 39., wurden Resultate von Versuchen angeführt, die Despretz zur Bestimmung des Wärmeleitungs-Vermögens verschiedener Metalle angestellt hatte, worunter Platin als ein besserer Wärmeleiter als Kupfer und Silber aufgeführt ist, und wovon ich in einer Note zu zeigen suchte, daſs diese Angabe nur in einem Schreibfehler bei der Aufstellung ihren Grund haben könne. Fischer *) hat einige Versuche angeführt, die bestätigen, was schon vorher allgemein bekannt war, daſs unter den Metallen Platin zu den schlechteren Wärmeleitern gehört.

Leidenfrost'scher Versuch.

Derselbe **) gibt ferner an, bei dem bekannten Leidenfrost'schen Versuch (Jahresber. 1830, p. 45.) gefunden zu haben, daſs die Temperatur des auf einem heiſsen Metall rotirenden Wassertropfens nicht höher als + 70° sei. Wie er es gefunden habe, ist nicht angegeben, was hier doch von wesentlicher Wichtigkeit gewesen wäre. Da er fand, daſs Alkohol und Aether dieselbe Rotations-Erscheinung zeigen, und dabei den bekannten Geruch von Alkohol- oder Aether-Dämpfen geben, wenn sie in Berührung mit erhitztem Platin zersetzt werden, so schlieſst er daraus, daſs diese Flüssigkeiten nicht verflüchtigt, sondern zersetzt werden, gleich als wenn in den gewöhnlichen Glühlampen mit Platindrath und Alkohol, letzterer nicht erst unzersetzt verflüchtigt,

---

*) Poggendorff's Annal. XIX. 507.

**) A. a. O. pag. 514.

und sein Gas dann in Berührung mit dem Platin zersetzt würde. Wiewohl es ganz klar ist, daſs dasselbe geschehen müsse, wenn ein Alkoholtropfen in einem stark erhitzten Platinlöffel rotirt, so nimmt doch Fischer nicht an, daſs es so geschehe, und beweist durch diese Annahme, daſs auch der Wassertropfen nicht verflüchtigt, sondern zersetzt werde. Man versteht nicht, wie physikalische Angaben der Art in ein gutes wissenschaftliches Journal gelangen können.

Versuche über Wärmeleitung im verschlossenen Raum.

Lechevallier *) führt mehrere Versuche an, durch welche er beweisen will, daſs kochendes Wasser, wenn es in ein weiſsglühendes Gefäſs gegossen wird, welches man fortdauernd in dieser Temperatur erhält, von 100° bis zu ungefähr +95° abgekühlt werde. Die Versuche, wodurch er diesen Unterschied in der Gradzahl bestimmt, scheinen keine Berücksichtigung zu verdienen; jedoch ist einer darunter von so unerwarteter und erstaunlicher Art, daſs ich ihn hier erwähnen muſs. Ein sechs Zoll langer Kupfercylinder, an dem einen Ende verschlossen, und von einem Zoll Durchmesser, hatte 8 Linien Durchmesser im Lichten, und also 2 Linien dicke Wände. Er wurde mit Wasser gefüllt und mit einem passenden, trockenen Propfen von Holz verschlossen, der noch, um besser zu schlieſsen, 24 Stunden lang in Berührung mit dem Wasser quellen gelassen wurde, nachdem er vorher mit einer eisernen Klammer unbeweglich befestigt worden war. Der Cylinder wurde darauf in einer Schmiedeesse bis zum Glühen erhitzt, alsdann der Pfropfen herausgenommen und, da keine Wasserdämpfe herausdrangen, wurde der Cylinder mit einer Zange gefaſst und

*) Journal de Pharmacie, Nov. 1830. p. 666.

umgewandt, wobei ein Theil vom Wasser ausfloſs. Allein, wie **Lechevallier** hinzufügt, muſs dieſs rasch geschehen, denn wenn der Cylinder etwas erkaltet, so geht das Wasser mit einem Knall, wie ein Pistolenschuſs, weg, und der Cylinder wird, wenn er lose liegt, mit Heftigkeit zurückgeschleudert. Diesen Versuch hat er öfters mit gleichem Erfolg wiederholt, nur mit der Verschiedenheit, daſs es nicht immer glückte, den Pfropfen absolut dicht schlieſsend zu machen, und daher das Austreiben von ein wenig Wasser beim Erhitzen nicht stets zu verhüten war. Das Resultat dieses Versuchs wird so erklärt, daſs unter diesen Umständen das Wasser nicht bis zum Kochen erhitzt werde, sondern daſs nur die Temperatur der metallischen Umgebung glühend sei, woraus **Lechevallier** schlieſst, daſs das Gesetz, nach welchem in einem verschlossenen Raum die Temperatur sich stets in's Gleichgewicht zu setzen sucht, unrichtig sein müsse. — Der Bericht über diese Versuche wurde in der französischen Akademie der Wissenschaften, in der Sitzung vom 30. Aug. 1830, vorgetragen, uud da die Akademie in solchen Fällen das Vorgetragene gewöhnlich einer Prüfung unterwerfen läſst, so wird es interessant sein, das Urtheil zu erfahren, welches über eine Angabe von so wenig wahrscheinlicher Natur gefällt worden ist. Indessen wäre hier an die ähnlichen merkwürdigen Versuche von **Perkins** zu erinnern, deren im Jahresbericht 1829, p. 60., Erwähnung geschehen, und die noch durch keine Wiederholung bestätigt worden sind.

Kälte-Erzeugung.

Dove *) hat gezeigt, daſs bei dem Versuche zur Hervorbringung hoher Kältegrade durch Verdun-

---

*) **Poggendorff's** Annal. XIX. 356.

stung von Aether unter der Glocke der Luftpumpe die Temperatur bedeutend tiefer sinkt, wenn man zugleich Schwefelsäure anwendet, welche die Aetherdämpfe, gleich den Wasserdämpfen, condensirt. Bei einer Temperatur von +19° im Zimmer, senkte er auf diese Weise die Temperatur eines in dem Vacuum befindlichen Thermometers unter —62°.

Aus einigen Versuchen über die Verhältnisse, in denen Salmiak und Kochsalz, jedes für sich mit Wasser gemischt, die niedrigste Temperatur hervorbringen, hat Osann *) auf ein allgemeines Gesetz geschlossen, welches ausdrücke, daſs das rechte Verhältniſs umgekehrt wie ihre Atomgewichte sei. Wenn z. B. 1 Atom Salmiak 657,1, und 1 Atom Wasser 112,4 wiegt, so ist das richtige Verhältniſs zu einer Kältemischung 11,24 Salmiak und 65,71 Wasser; allein um allgemeine Gesetze festzustellen, möchte wohl eine gröſsere Anzahl von Versuchen erforderlich sein, als die zwei, die Osann anführt.

Electricität. Discussionen über die erste Ursache der hydroelectrischen Erscheinungen.

Die Untersuchungen über die Ursache der Electricitäts-Erregung in dem hydroelectrischen Paare haben mehrere Physiker beschäftigt. In den vorhergehenden Jahresberichten erwähnte ich der von Aug. de la Rive und von Pfaff hierüber angestellten Versuche; erstere beabsichtigten zu zeigen, daſs die Electricität nicht, wie Volta bewies, eine Folge des Contacts ungleichartiger Körper, sondern eine Folge der chemischen Wirkung sei, die zwischen ihnen entweder in Flüssigkeiten oder auf Kosten der Luft-Feuchtigkeit entstehen könne; Pfaff's Versuche sollten zeigen, daſs der Contact electrische Vertheilung bewirke, wenn Feuchtigkeit, Sauerstoffgas und andere, für die chemische Wirkung nothwendige Umstände

---

*) Kastner's Archiv für Chemie und Meteorologie. I. 101.

Digitized by Google

stände ausgeschlossen blieben. Gegen Pfaff äuſsert De la Rive *): »Durch Anwendung von Condensatoren in ungleichen Medien bin ich zu Resultaten gelangt, die mit denen von Pfaff widerstreitend sind; denn ich habe ausgemittelt, daſs die geringste Spur von Feuchtigkeit, die in der Luft oder dem Gas, worin der Versuch geschieht, zurückbleibt, hinreichend ist, um auf der Oberfläche des Zinks im Condensator chemische Wirkungen, und folglich electrische Erscheinungen hervorzubringen, die, was auch Pfaff sagen mag, hinsichtlich ihrer Natur mit dem übereinstimmen, was nach der Theorie, nach der die chemischen Wirkungen die Ursache der Electricität sind, statt finden muſs.« Bei einem Gegenstand von so hohem Interesse, wie dieser, durften jedoch Angaben in so allgemeinen Ausdrücken, wie es hier geschah, nicht für Widerlegungen genau angegebener Versuche gerechnet werden; darum hat auch De la Rive einen Versuch hinzugefügt, der, seiner Meinung nach, unmöglich nach der Contacts-Theorie erklärbar ist. Es ist folgender: Auf die beiden Enden eines $4\frac{1}{2}$ Zoll langen und $\frac{3}{4}$ Zoll dicken hölzernen Cylinders befestigte er, nachdem dieselben schwach befeuchtet waren, das eine aber mehr als das andere, zwei Zinkstücke, die mit einem aufgelötheten Knopf von Messing versehen waren. Indem er den einen Messingknopf hielt, und mit dem anderen einen Condensator berührte, so zeigte dieser electrische Vertheilung, die eine überwiegende Oxydation des Zinks auf der feuchteren Seite andeutete. Diesen Versuch hält De la Rive nach der Contacts-Theorie für unerklärbar. Mir scheint er zu denen zu gehören, die weder für noch gegen die

*) Journal de Chimie médicale etc. VI. 440.

eine oder andere Theorie etwas beweisen; denn es ist bekannt, daſs ein feuchter Zwischenleiter die Vertheilung der Contacts-Electricität steigert, so daſs sie bemerkbar wird, wenn sie ohne denselben sich zu offenbaren nicht hinreichte, und daſs kleine, oft unbekannte Umstände ungleiche Stücke desselben Metalls gegen einander zu Electromotoren machen.

Marianini *) hat gegen De la Rive's Ansichten Versuche hervorgehoben, die von entscheidender Beschaffenheit zu sein scheinen. Er entnahm seine Einwürfe aus dem sowohl von ihm als von De la Rive bemerkten Umstand (Jahresb. 1829, p. 15., und 1830, p. 31.), daſs nähmlich ein Metall, wenn es dergestalt eine electrische Säule entladet, daſs es allein zwei getrennte Schichten von feuchtem Zwischenleiter verbindet, selbst polarisch wird, und diese Polarität nachher noch eine Zeit lang behält, so daſs ein Draht an dem einen Ende positiv, und an dem anderen negativ electrisch wird; und er hat gezeigt, daſs auch die Polarität, welche durch den Contact mit Flüssigkeiten unter besonderen Zustellungen mit einem einzigen Paar zuweilen hervorgebracht werden, eine solche Polarität gibt. In Betreff des Einzelnen seiner Versuche verweise ich auf die Abhandlung. Marianini fand, daſs Drähte von Silber, und selbst von Gold und Platin, die 24 bis 48 Stunden lang, unter den oben genannten Umständen, einigermaaſsen kräftige, electrische Säulen entluden, an dem einen Ende von so starker, wiewohl vorübergehender, positiver Polarität erhalten werden konnten, daſs das edle Metall während dieses Zustandes gegen Zink positiv wurde, während das letztere negative Electricität annahm, was von dem elec-

*) Annales de Chimie et de Ph. XLV. 28 u. 113.

tromagnetischen Multiplicator auf das Deutlichste nachgewiesen wurde. Andere, weniger negative Metalle zeigen dieses Verhalten noch leichter und oft schon nach einstündiger, fortdauernder Entladung einer electrischen Säule *). — Wenn dieses Verhalten von Marianini richtig beobachtet und beurtheilt worden ist, so ist der Streit beendigt; allein dasselbe kann auch von Fechner's schönem Versuch, der im letzten Jahresb., p. 22., angeführt wurde, gesagt werden. Im Uebrigen hat Marianini die von De la Rive aufgeführten Beweise gegen die electrochemische Theorie Punkt für Punkt zu widerlegen gesucht. Ich führe hier Nichts davon an, weil, wenn ein einziger Beweis bindend ist, alle anderen überflüssig sind. Marianini nennt De la Rive's Ansichten beständig *die electrochemische Theorie*, und scheint also gar nicht zu wissen, was darunter in der Chemie verstanden wird; und am Schlusse seiner Abhandlung wirft er einige Fragen über die Ursachen der Electricitäts-Erregung auf, die noch ferner zeigen, daſs ihm die neuere electrochemische Theorie unbekannt ist.

Ein anderer Versuch, Volta's Theorie zu bestreiten, ist von Ritchie **) gemacht worden. Die

---

*) Im Ganzen ist dieser Beweis gegen De la Rive's Ansichten von der Ursache der electrischen Erscheinungen von ganz gleicher Art, wie der von Ritter's Ladungssäule entnommene, welche letztere, aus Kupferscheiben und aus in Kochsalzlösung getauchten Lappen construirt, chemisch und electrisch unwirksam ist, aber wirksam wird, nachdem sich eine electr. Säule eine Zeit lang durch sie entladen hat, worauf, wie Marianini zeigte, der angewandte feuchte Leiter mit einem neuen vertauscht werden kann, und die Scheiben dennoch electrische und chemische Wirkungen hervorbringen.

**) Edinb. Journal of Science N. S. II. 150.

von ihm angeführten Versuche sind jedoch nicht neu und schon früher in derselben Absicht angewandt und erklärt worden, und einige sind von der Art, daſs die Theorie, die er vertheidigen zu müssen glaubte, nähmlich De la Rive's Ansichten, eine bedeutende Veränderung erfordern würde, um damit übereinstimmend zu werden; allein worin diese Veränderung bestehen soll, hat er nicht angeben wollen, indem er äuſsert, es sei seine Meinung gewesen, lieber das Alte wegzureiſsen und nur Materialien für das Neue zu sammeln.

Fechner *) hat, mit Anwendung des im letzten Jahresb., p. 36., erwähnten Multiplicators, zu erweisen gesucht: 1) daſs die Summe der electromotorischen Kräfte von Zink-Zinn und Zinn-Kupfer gleich ist der von Zink-Kupfer; und 2) daſs die electromotorische Kraft unabhängig ist *a*) in einem gewissen Grad von der Beschaffenheit und den Dimensionen des feuchten Zwischenleiters, und *b*) von der Gröſse der electricitäterregenden Fläche. In Betreff der Untersuchung selbst, welche zu diesem Resultat führte, muſs ich auf seine Abhandlung verweisen.

Electrische Polarität zwischen homogenen Metallen.

Oersted's bekannte Entdeckung, daſs electrische Polarität erregt werden kann zwischen Stücken desselben Metalls, wenn man sie entweder gleichzeitig, bei ungleich groſser Oberfläche, in Flüssigkeit eintaucht, oder wenn man bei gleich groſser Oberfläche, das eine eher als das andere eintaucht, ist von Wetzlar einer Prüfung unterworfen worden, in der Absicht alle hierüber von Oersted, Davy, mir u. a. gegebenen Erklärungen zu beleuchten **). Aus seinen Versuchen zieht er den Schluſs, daſs zwei

---

*) Jahrb. der Chim. u. Ph. 1830. III. 17.

**) A. a. O. I. 302.

Digitized by Google

homogene Metallstücke eigentlich nicht dadurch electrische Polarität hervorbringen, daſs ungleich groſse Oberflächen gleichzeitig in eine Flüssigkeit eingetaucht werden, indem dabei die durch den Multiplicator sich verrathende Polarität nach wenigen Augenblicken verschwinde und stets äuſserst schwach und eher für eine Folge des Umstandes zu halten sei, daſs man die gröſsere Oberfläche als länger eingetaucht betrachten könne; — eine Erklärung, die mir indessen nicht Wetzlar's Meinung hinreichend zu rechtfertigen scheint, hiermit das von Oersted angegebene Factum, daſs das Eintauchen ungleich groſser Oberflächen Polarität hervorbringe, wie schwach und wie bald vorübergehend sie auch sei, widerlegt zu haben. Dagegen in Betreff der durch ungleichzeitiges Eintauchen entstandenen Polarität, so findet er dieſs begründet; allein gegen alle bis jetzt gemachten Versuche der Erklärung führt er Widerlegungen an, deren volle Beweiskraft erst dann recht deutlich einzusehen wäre, wenn die richtige Erklärung käme; und er fügt hinzu, daſs Resultate seiner eigenen Versuche, die in einer Fortsetzung seiner Arbeit mitgetheilt werden sollen, darthun werden, wie unmöglich es sei, nach dem gegenwärtigen Standpunkt der Electricitätslehre genügende Rechenschaft von der Ursache dieser Erscheinungen zu geben. Diese Fortsetzung ist noch nicht mitgetheilt.

Ohm hat seine Speculationen über die mathematische Theorie der Contacts-Electricität und der damit hervorgebrachten Erscheinungen fortgesetzt *).

In einer sehr weitläufigen Abhandlung **) hat derselbe darzuthun gesucht, daſs das bisher so schwer Unipolare Leiter.

*) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. I. 393.

**) A. a. O. II. 385., III. 32.

zu erklärende Phänomen der unipolaren Leiter auf einer Zersetzung beruhe, wodurch auf dem einen Pole unleitende Verbindungen gebildet werden. Das Phänomen, so wie es von Erman, dem Entdecker desselben, beschrieben wurde, ist folgendes: Wenn man die unteren ungleichnamigen Pole zweier gleich groſser und isolirter Säulen mit einem Metalldrath mit einander verbindet, indem man von jedem der freistehenden oberen einen Metalldrath ableitet, und diese Dräthe nicht in unmittelbare Berührung mit einander setzt, sondern in einem kleinen Abstand von einander in Natronseife, die durch langes Austrocknen in der Wärme von allem Wasser befreit ist, oder in die Flamme von brennendem Phosphor einführt, so entladen sich die Säulen durch diese Körper; berührt man aber alsdann mit einem dritten Metalldrath, der mit der Erde in leitender Berührung steht, die Seife oder die Flamme, so hört die Entladung auf, und im ersteren Falle, d. h. aus der Seife, wird die Electricität des positiven Poles, und im zweiten Falle die des negativen Poles nach der Erde abgeleitet, während die des entsprechenden wie in einer Säule gesteigert wird, deren einer Pol mit der Erde verbunden, und der andere gut isolirt ist. Ohm erklärt dieſs folgendermaaſsen: Durch die electrische Entladung wird die Seife zersetzt, zu dem einen Pol geht Natronhydrat, und zu dem andern die fetten Säuren. Ersteres ist ein Leiter der Electricität, die letzteren Nichtleiter; daher wird der Drath vom negativen Pol von einem Nichtleiter umgeben, während der vom positiven Pol mit der Seife in leitender Berührung steht. Ableitung der Electricität von der Seife kann daher den letzteren Pol entladen, nicht aber den ersteren, dessen electrische Tension gesteigert wird. Ohm versuchte.

Digitized by Google

auf gleiche Weise concentrirte Schwefelsäure anzuwenden, und fand, daſs sich unter gleichen Umständen der Drath des positiven Pols mit einem unleitenden Ueberzug bedeckte, wodurch bei Ableitung der Electricität von der Säure die electrische Tension des + Pols gesteigert wurde. Diese Erklärung ist sehr einfach, allein durchaus nicht zureichend. Ich brauche nur an Erman's schönen Versuch zu erinnern, bei welchem der von Davy's Glühlampe aufsteigende Dampf den Pol einer trocknen electrischen Säule entlud, aber den entsprechenden isolirte. Eine Theorie, die nicht alle Erscheinungen von Unipolarität erklärt, kann nicht die richtige sein.

Electrisch-chemische Wirkungen.

Becquerel *) hat seine in den früheren Jahresberichten angeführten Versuche über Hervorbringung chemischer Verbindungen durch äuſserst schwache, aber lang dauernde electrische Entladung, wie sie in einem einzigen hydroelectrischen Paar erhalten werden kann, fortgesetzt. Er hat zu diesem Endzweck einen neuen und bequemeren Apparat erfunden, der eine Menge Abänderungen in der Zustellung zuläſst. Die Resultate solcher Versuche fallen nun gänzlich in das Gebiet der eigentlichen Chemie. Die angeführten Versuche haben keine früher unbekannte Verbindungen hervorgebracht, mit Ausnahme eines Doppelcarbonats von Kupfer und Natron in blauen Krystallen. Unter den zur Zersetzung angewandten Flüssigkeiten verdient kohlenschwefliges Schwefelkalium genannt zu werden, aufgelöst theils in Wasser, theils in Alkohol, woraus Schwefel in länglichen Octaëdern angeschossen erhalten wurde.

Matteucci **) hat gefunden, daſs bei der Zer-

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 131.

**) A. a. O. XLV. 322.

Digitized by Google

setzung von Kupfer- oder Silbersalzen durch die electrische Säule, am —Pol Wasserstoffgas entwikkelt und Metall reducirt werde, wenn die Intensität der Säule in einem gewissen Grade stark ist, daſs nur Metall reducirt werde, wenn sie schwächer ist, und daſs, wenn sie noch schwächer ist, das Salz nur in Säure und Basis zerlegt werde. — Statt der evidenten Erklärung für diese Erscheinung, daſs nähmlich, wenn die zersetzende Kraft äuſserst schwach ist, nur diejenige Verbindung zersetzt wird, die von der schwächsten Verwandtschaft, nähmlich der der Säure zur Base, abhängt, daſs aber bei steigender Kraft auch die Basis, und bei noch mehr steigender auch das Lösungsmittel zersetzt wird, — zieht er daraus den Schluſs, daſs die Reduction des Metalles durch das Wasserstoffgas geschehe, weil, wenn die Zersetzungskraft zur Zersetzung des Wassers zu schwach sei, das Oxyd unzersetzt abgeschieden werde. Ich würde in diesem Bericht ein solches unbedeutendes Product nicht berührt haben, wenn es nicht die Redaction der Annales de Chimie et de Physique für der Mühe werth gehalten hätte, dasselbe aus dem Italienischen in ihr vortreffliches Journal zu übertragen.

Physiologische Phänomene der Electricität.

Nobili *) hat Untersuchungen angestellt über das Verhalten eines präparirten Frosches bei abnehmender Vitalität zur electrischen Entladung eines einfachen Paares. Von den hinteren Extremitäten des Thieres wurde die eine ganz, und die andere auf die Weise vom Körper getrennt, daſs sie nur durch den Schenkelnerven damit im Zusammenhang blieb, und ein so langes Stück vom Nerven bloſsgelegt, daſs die Versuche unmittelbar auf dem ent-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 60.

blöſsten Theil angestellt werden konnten. Als Electromoter wurde ein Bogen von Metalldrath angewendet, dessen einer Schenkel aus Kupfer, und der andere aus Platin bestand. Der Bogen wurde abwechselnd so applicirt, daſs die positive Electricität in der Richtung vom Rückenmark zum Bein, und in der umgekehrten Richtung ging; wir wollen die erstere directe, und die letztere umgekehrte Richtung nennen. Wenn der Frosch frisch präparirt war und noch so viel Leben behalten hatte, als nach einer solchen Tortur möglich war, entstanden Zukkungen in der freihängenden Extremität, sowohl beim Schlieſsen als beim Oeffnen der Kette, beide bei directer und bei umgekehrter Richtung. Nachdem die Lebenskraft nach einiger Zeit gesunken war, stellte sich bei directer Richtung starke Contraction ein, wenn die Kette geschlossen, eine schwache, wenn sie geöffnet wurde, und in umgekehrter Richtung keine Zuckung beim Schlieſsen, aber eine starke beim Oeffnen, und nachdem dieſs eine Zeit lang gedauert hatte, entstanden nur beim Schlieſsen der Kette in directer Richtung Zuckungen, nicht aber bei ihrem Oeffnen, und weder beim Schlieſsen noch Oeffnen in umgekehrter Richtung. Diese Thatsachen haben weitläufige theoretische Betrachtungen über den physiologischen Verlauf veranlaſst, in Betreff welcher ich aber auf Nobili's Abhandlung verweise.

Auch Marianini *) hat einige Erklärungen gegeben über die im vorigen Jahresb., p. 32., angeführte sonderbare Thatsache, daſs die positive Electricität in directer Richtung Zuckungen, und in umgekehrter nur Schmerz hervorbringe. Nach ihm

*) A. a. O. XLIII. 320.

Digitized by Google

seien die Zuckungen im ersteren Falle idiopathisch, im letzteren sympathisch. Da dieſs auſser dem Bereich meines Berichtes liegt, muſs ich auf die citirte Erklärung selbst verweisen.

Vergleichbare Galvanometer.

Nobili *) hat versucht, das schwierige, aber wichtige Problem zu lösen, electromagnetische Multiplicatoren zu construiren, deren Angaben mit einander so vergleichbar wären, daſs gleiche Abweichungen der Magnetnadel einem electrischen Strom von gleicher Stärke entsprächen. Es ist unmöglich, ohne Figur eine Vorstellung von diesem Vorschlag zu geben, dessen Zweckmäſsigkeit erst durch Versuche von mehreren Naturforschern entschieden werden könnte.

In ähnlicher Absicht schlägt Ritchie **) vor, eine doppelte invertirte Magnetnadel in einem electrischen Multiplicator auf einem feinen Glasfaden zu befestigen, dessen Drehung die electrische Kraft messen würde. Auf diese Weise fand er, daſs die Gröſse der Drehung in directem Verhältniſs steht mit der Gröſse der Fläche des eingetauchten Paares, und daſs sich die Quantität des electrischen Stroms umgekehrt verhält wie das Quadrat der Entfernung zwischen dem Kupfer und Zink in der electromotorischen Flüssigkeit u. s. w.

Ein thermomagnetischer Multiplicator, das empfindlichste aller Thermoscope.

Nobili ***) hat ein Instrument beschrieben, welches für die Physik von groſser Wichtigkeit zu werden scheint. Es ist ein thermomagnetischer Multiplicator, der durch die Magnetnadel Temperatur-Unterschiede angibt, die auf keine andere Weise entdeckbar sind. Das Instrument selbst besteht aus

---

*) A. a. O. pag. 146.

**) Journal of the royal Institution I. 29.

***) Poggendorff's Annal. XX. 245.

sechs zusammengelötheten Wismuth- und Antimon-Paaren, von der Form, wie beistehende Linie zeigt:

Das erste Antimon-Stück ist *ab* und das erste Wismuth-Stück *bc*, und so abwechselnd bis zum Wismuth-Stück *de* am anderen Ende. Man denke sich nun, daſs diese Vorrichtung, statt in einer Ebene von einem Ende zum anderen zu gehen, zirkelförmig gemacht ist, so daſs *a* und *e* einander nahe zu liegen kommen, und daſs das Ganze in einer Büchse befestigt ist, worin es mit einem nichtleitenden Kitt umgossen wird, so daſs nur die in die Höhe stehende Bogenreihe *bd* etwas über dem Kitt erhöht bleibt. Zuvor aber werden die Enden *a* und *e* durch Löthung jedes an einen Kupferstreifen befestigt, die an der Seite der Büchse hervorstehen, und vermittelst deren die Leitung zu einem passenden Multiplicator gemacht werden kann. Diesen construirt man am besten aus starkem Kupferdrath in weniger Windungen als bei dem gewöhnlichen, aus bekannten Gründen, und versieht ihn mit empfindlichen invertirten Nadeln, wie zuerst von Nobili erfunden wurde. Wird der in der Büchse befindliche Apparat mit dem Multiplicator verbunden und die Temperatur der unbedeckten Bogenreihe nur um einen Grad verändert, so entsteht sogleich eine Abweichung der Magnetnadel; bei 2 Graden ist die Abweichung von 30 zu 40. Als empfindliches Thermoscop wird diese Vorrichtung von Nichts anderem übertroffen; setzt man sie z. B. unter die Glocke einer Luftpumpe, so bewirkt eine Luftverdünnung, welche die Nadel von Breguet's Thermometer um

10 bis 12 Grade verrückt, eine Abweichung der Nadel im Multiplicator von 150 Bogengraden. Da der Multiplicator auswendig stehen kann, so hat sie den Vortheil, daſs sie auch zur Bestimmung von Temperatur-Veränderungen in undurchsichtigen Gefäſsen anwendbar ist. Nach Nobili's Meinung*könnte dieses Instrument versucht werden, zu bestimmen, ob beim Zusammendrücken von Wasser Wärme entsteht, zur Bestimmung der ungleichen wärmenden Kraft der verschieden gefärbten Strahlen, und zu Versuchen über strahlende Wärme, für welche sowohl Melloni als er selbst dieses Instrument noch anwendbarer gemacht hat, welche letztere Veränderung, nebst Versuchen über strahlende Wärme, die er in Gemeinschaft mit Melloni anzustellen beabsichtigt, Nobili künftig noch beschreiben wird. Als einen Anfang gibt er an, daſs man vermittelst dieses kleinen Apparats in dem Focus eines Brennspiegels deutliche Zeichen von Kältereaction erhalte, wenn man in einer Entfernung von 6 Fuſs vom Spiegel ein Stück nasses Leinen aufhängt, welches durch die Verdunstung nur um 1 Grad kälter ist als die umgebende Luft.

Electricitäts-Erregung durch Wärme.

Muncke*) hat einige Versuche angeführt, die beweisen sollen, daſs durch Temperaturwechsel Electricität erregt werden könne; sie sind analog denen von Fresnel, im Jahresbericht 1827, angeführten, daſs nähmlich durch Erwärmung eine Repulsion bewirkt werde zwischen einer erwärmten Glasfläche und daran hängenden leichten Körpern. Ich verweise hierüber auf Muncke's Abhandlung. Meine individuelle Meinung in Betreff der Erklärung dieser Versuche ist, daſs ihre Ursache nicht in einer

---

*) Poggendorff's Annal. XX. 417.

Digitized by Google

Electricitäts-Entwickelung besteht, sondern daſs sie von Strömen von (wenn auch sehr verdünnter) Luft herrühren, hervorgebracht durch Temperatur-Verschiedenheiten, wie es auch Pouillet bei Erklärung von Fresnel's Versuchen (Jahresb. 1830, p. 43.) so vortrefflich nachgewiesen hat.

Magnetische Kraft. Electromagnetische Ladung von weichem Eisen.

Pfaff *) und Moll **) haben einen Versuch von Sturgeons beschrieben, der alle Aufmerksamkeit verdient. Aus einem Stück weichen Eisen von z. B. 15 Zoll Länge und ½ Z. Dicke läſst man sich einen Hufeisen-Magnet machen, dessen Polenden nahe zusammengebogen werden, während er oben in der Biegung 3 bis 4 Zoll Quer-Durchmesser haben kann. Diesen Eisenmagnet umwindet man mit einem Kupferdrath von ⅛ Zoll Dicke und 10 Fuſs Länge, so daſs er ungefähr 170 Windungen um das Eisen bildet. Werden die beiden Enden dieses Drathes, am besten durch Quecksilber, mit einem gröſseren einfachen Zinkkupfer-Paar in vollkommen leitende Verbindung gesetzt, so wird das Hufeisen mit einer erstaunlichen Kraft magnetisch, so daſs es, wenn z. B. das Paar mit 200 Quadratzoll in eine sehr verdünnte Salpetersäure eingetaucht ist, den Anker ungerechnet 10 Pfund trägt, und bei Moll's Versuch, wo das Paar mehrere Quadratfuſs groſs war und das Hufeisen gröſsere Dimensionen hatte, konnte die magnetische Kraft so verstärkt werden, daſs es 1½ Centner trug; allein darüber ging sie nicht, weder durch Vergröſserung des Paares, noch Verlängerung des Hufeisens. Bei Anwendung eines kupfernen Hufeisens entstand keine Wirkung, und wenn der umwickelte Kupferdrath feiner war, wurde

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. I. 273.

**) Edinb. Journ. of Science N. S. III. 209.

die Wirkung in bedeutendem Grad schwächer, obgleich die Anzahl der Windungen vermehrt war. Statt des Kupfers kann Messing genommen werden, es läſst sich aber nicht, ohne angegriffen zu werden, in Quecksilber tauchen. Wird die Leitung unterbrochen, so fällt das Gewicht augenblicklich ab, wiewohl das Eisen noch einige Zeit polarisch bleibt und noch einige Loth trägt. Ein Hufeisen von gehärtetem Stahl wird lange nicht so magnetisch, und bei gleichen Dimensionen wird die höchste Kraft erlangt, wenn weiches Eisen zuerst mit Seide, und alsdann, wie vom Kupferdrath erwähnt wurde, mit einem dikken Eisendrath umwunden wird. Mit einem dergestalt magnetisch werdenden Hufeisen kann man während der Ausladung Stahl, wie mit einem gewöhnlichen Hufeisenmagnet, magnetisiren.

Veränderungen der Intensität des Erdmagnetismus.

Rieſs und Moser *) haben die von Poisson angegebene Methode, die Veränderungen in der Intensität des Erdmagnetismus mit völliger Sicherheit zu bestimmen (Jahresb. 1827), untersucht und ihre Bewährtheit und Anwendbarkeit bestätigt gefunden; sie haben in Folge hiervon eine Reihe von Untersuchungen über die täglichen Veränderungen der Intensität der Erdpolarität von Anfang Mai bis zum Sommersolstitium angestellt. Folgende kleine Tabelle zeigt die mittlere Intensität.

	Am Morgen.	Am Abend.	Am Tage.	Variations-Verhältniſs.
d. 5. bis zum 13. Mai.	1—0,007873	1—0,003164	1—0,005519	1,00426
d. 21. — — 29. —	1—0,007415	1—0,003656	1—0,005535	
d. 30. Mai b. z. 7. Juni.	1—0,007138	1—0,004642	1—0,005890	1,00321
d. 8. bis zum 24. Juni.	1—0,008530	1—0,004649	1—0,006589	

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 226.

Digitized by Google

Das Verhältniſs der täglichen Variationen im Mai bis zum 1. Juni war =1,00104, d. h. die tägliche Veränderung war geringer im Juni als im Mai, wie es auch schon **Hansteen** gefunden hatte. Diese Resultate gelten jedoch nur von dem horizontal wirkenden Theil der Erdpolarität.

Eine Reihe von Untersuchungen von analoger Natur ist mit einem von **Gambey** verfertigten Instrument in den Freyberger Gruben, 70 Meter unter der Erdoberfläche und in einer beständig unveränderten Temperatur, von **Reich** angestellt worden *). Die Versuche konnten nur an einem Tage im Monat angestellt werden, und zwar ein Versuch Morgens gegen 7 Uhr, und einer Abends zwischen 7 und 8 Uhr. Folgendes Schluſsresultat zeigt das Verhältniſs der horizontalen Kraft am Morgen zu der am Abend, erstere zur Einheit genommen.

den	8.	März	1829 =	1 : 1,000732
—	10.	April	—	1 : 1,002614
—	8.	Mai	—	1 : 1,001437
—	4.	Juni	—	1 : 1,001045
—	5.	Juli	—	1 : 1,001306
—	1.	August	—	1 : 1,002838
—	2.	Sept.	—	1 : 1,000619
—	3.	Octob.	—	1 : 0,999739
—	3.	Januar	1830 =	1 : 0,997213
—	4.	Febr.	—	1 : 0,999216

Die Unsicherheit in diesen Bestimmungen kann höchstens bis zu 0,00013 gehen.

Von **Moser** **) ist eine sehr interessante Abhandlung über eine Methode, die Veränderungen in der Richtung des Erdmagnetismus zu bestimmen, nebst

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 57.

**) A. a. O. XX. 431.

Digitized by Google

einigen Versuchen ihrer Anwendung mitgetheilt worden. Diese Methode geht dahinaus, die Veränderungen so zu vergröſsern, daſs sie in allen Fällen bemerkbar sind; sie wurde, ihrem Princip nach, zuerst von Biot angegeben, der aber damit noch keine zuverlässig berechenbare Angaben erlangen konnte, was aber nun Moser geglückt zu sein scheint, und wovon einige angestellte Beobachtungen Beweise liefern.

Declination der Magnetnadel im asiatischen Ruſsland.

v. Humboldt *) hat die auf seiner Reise in Sibirien im Sommer 1829 angestellten magnetischen Beobachtungen mitgetheilt, mit denen wir nun hoffentlich bald die von Hansteen in denselben oder den angränzenden Gegenden gemachten vergleichen werden können.

Verein für magnetische Beobachtungen.

Schon im vorhergehenden Jahresb., p. 44., geschah des von v. Humboldt gestifteten Vereins, zur Anstellung gleichzeitiger magnetischer Beobachtungen auf weit von einander entfernten Punkten der Erde, Erwähnung. Die vorläufig bestimmten Beobachtungszeiten sind folgende:

den 20. und	21. März,		Von 4 Uhr Morgens am einen Tage bis zur Mitternacht nach dem darauf folgenden Tage, in jeder Stunde einmal bei Tag und bei Nacht
— 4. —	5. Mai,		
— 21. —	22. Juni,		
— 6. —	7. August,		
— 23. —	24. Septemb.,		
— 5. —	6. Novemb.,		
— 21. —	22. December.		

Sollte es zu beschwerlich scheinen, zu allen diesen Zeiten zu beobachten, so wünscht man, daſs wenigstens diejenigen während der Solstitiums- und Tagesgleichenzeiten beobachtet werden.

Die

*) A. a. O. XVIII. 355.

Die erste Sammlung von einem Theil der Beobachtungsorte ist von Dove *) zusammengestellt und die Resultate mit einander verglichen worden. Aus dieser ersten Vergleichung konnten natürlicher Weise keine für diesen Bericht geeignete allgemeine Resultate erhalten werden, allein sie reichen hin zu zeigen, wie sehr man Ursache hat, von diesem vortrefflichen Institut wichtige Aufschlüsse zu erwarten.

Gesetze für die auf Entfernung wirkende magnetische Kraft.

Snow Harris **) hat, vermittelst eines, von ihm selbst erfundenen Apparats, die Gesetze zu bestimmen gesucht, nach denen sich die Wirkungen der magnetischen Polarität auf Eisen in Entfernung äuſsern, und hat aus seinen Versuchen den Schluſs gezogen, daſs die magnetische Polarität, die Eisen durch die Nähe eines Magnets erlangt, in einem umgekehrten einfachen Verhältniſs der Entfernung des Eisens vom magnetischen Pol ab- oder zunehme; ferner daſs sie direct proportional sei zur Stärke der Polarität des Magnets, und umgekehrt wie die Entfernung, und endlich, daſs die Vertheilung der magnetischen Kraft direct variirt wie das Quadrat der Entfernung vom magnetischen Mittelpunkt.

Auſserordentlicher Druck durch Spiral-Windungen.

E. H. und W. Weber ***) haben einen sehr bemerkenswerthen Versuch beschrieben. Sie hatten die Absicht, die Veränderung im specifischen Gewicht zu bestimmen, die ein Eisendrath durch eine gewisse starke Spannung erleidet, und hatten, um dieſs auszuführen, eine $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Glasröhre an beiden Enden mit einer eisernen Hülse versehen; an die eine derselben wurde ein Eisendrath befestigt, der durch ein an dem anderen Ende angehäng-

*) Poggendorff's Annal., XIX. 357.

**) Edinb. Journ. of Science N. S. III. 35.

***) Poggendorff's Annal., XX. 1.

tes 4,15 Kilogramm schweres Gewicht angespannt wurde. Die Röhre wurde alsdann um ihre Achse gedreht, so daſs sich der Drath auf der Röhre in einer Schraubenlinie aufwand, deren Gänge sich unmittelbar berührten, indem man beabsichtigte, das andere Ende des Drathes, nachdem er auf diese Weise einige Windungen gebildet hätte, unter fortdauernder Spannung in der anderen Hülse zu befestigen, alsdann abzuschneiden und zu wiegen. Allein als sie bis zur dritten Windung gekommen waren, zerbrach die Röhre, und auf eine solche Weise, daſs sie bei jeder Windung etwas eingebogen und dann durchschnitten war, so daſs einige Ringe ganz erhalten wurden. Durch nähere Berechnung dieses Versuchs hat W. Weber erwiesen, daſs durch diese Vorrichtung ein Druck von nicht weniger als 526 Atmosphären für jede Umwindung entstand, und daſs die 1$\frac{1}{2}$ Zoll lange Röhre, bei einem Umkreis von 24,2 Paar Linien, einem Druck ausgesetzt war, der 253 Centnern entsprach.

Allgemeine Eigenschaften der Körper.
Spec. Gew.

W. Weber *) macht auf einen Fehler aufmerksam, der sich vielleicht in der Kenntniſs vom spec. Gewicht des Wassers finden könne. Er verglich die Gewichts-Etalons einiger Länder, die ein bestimmtes Volumen Wasser als allgemeines Vergleichungsmittel haben, direct mit einander, und schlieſst aus dieser Untersuchung, daſs die englischen Physiker bei Festsetzung ihres Gewichts das spec. Gewicht des Wassers um $\frac{1}{2440}$ höher gehabt hätten, als die französischen. Diese Abweichung ist sehr groſs, zieht man aber alle Elemente bei Erhaltung eines absolut reinen Wassers und einer auf allen Punkten der Masse unveränderten Temperatur in

*) Poggendorff's Annal., XVIII. 608.

Digitized by Google

Erwägung, so läſst sich mit Sicherheit voraussagen, daſs die Bestimmung des genauen absoluten Gewichts vom Wasser zu den gröſsten Schwierigkeiten gehört. Eine hauptsächliche Ursache der Ungleichheit in den Angaben möchte daraus entspringen, daſs man vielleicht an einem Orte zu den Bestimmungen ein luftfreies, und an einem anderen ein lufthaltiges Wasser genommen hat; allein dieſs macht nur einen geringen Bruch der angegebenen Unsicherheit aus.

Osann *) hat Versuche über das spec. Gewicht der Körper angeführt; er fand, daſs bei Wägung von rohen Platinkörnern das spec. Gewicht geringer ausfiel, wenn er ein groſses Gewicht davon anwandte, und zwar sowohl in luftfreiem als in lufthaltigem Wasser. Wurden z. B. 70 Grammen zur Wägung genommen, so war das specifische Gewicht 17,3716, und bei 20 Grm. 17,4736. Dagegen war bei Wägung von Glas das Verhältniſs ganz umgekehrt; denn dieselbe Glassorte, zu 115 Grammen genommen, hatte 2,1951 spec. Gewicht, und bei 1,18 Grammen nur 2,3165.

Ferner fand er, daſs dieses Glas, wenn es von Neuem gewogen wurde, nachdem es eine Woche lang in Wasser gelegen hatte, sein spec. Gewicht auf 2,5055 erhöht hatte. Die Versuche geschahen alle auf die Weise, daſs ein kleines Glas mit geschliffener Oeffnung, und zum Bedecken mit einer geschliffenen Scheibe versehen, zuerst mit Wasser gefüllt, und dann mit dem mit Wasser umgebenen Körper, dessen spec. Gewicht zu nehmen war, gewogen wurde. Die Luft wurde aus dem Wasser und den Zwischenräumen des einliegenden Körpers durch Aussetzung in den luftleeren Raum entfernt.

*) Kastner's Archiv, II. 58. 271.

Osann ſchlieſst aus diesen Versuchen, daſs die Abweichungen von der Capillarität des zerkleinerten Körpers herrühren, die einen schon in den Tausendtheilen bemerkbaren Fehler verursachen könne. Er glaubt, diese Fehler würden kleiner, wenn das Glas nur zur Hälfte mit Stücken des zu wägenden Körpers angefüllt sei, und wenn letzterer vor der Wägung 8 Tage lang in Wasser gelegen habe. Der Grund der Wirksamkeit dieser Vorsichtsmaaſsregeln ist nicht recht einzusehen, so wie man auch mit Recht die Prüfung dieses Verhaltens durch Wägungsmethoden hätte erwarten können, bei denen Temperatur-Veränderungen des Wassers von einem oder einigen Graden ohne Einfluſs sind, was dagegen auf die Weise, wie Osann wog, sehr bemerkbare Verschiedenheiten auf der Waage geben muſste, selbst wenn sie nur so klein sind, daſs das Thermometer nicht bemerkenswerth davon afficirt wird.

Maroseau *) hat eine Vergleichung der Gradzahlen der jetzt in Frankreich gebräuchlichen Aräometer mit dem spec. Gewicht, dem sie entsprechen, mitgetheilt. Die verglichenen Aräometer waren das von Beaumé für Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind, das von Cartier für spirituöse Flüssigkeiten, und das in Frankreich neuerlich eingeführte Alcoolometre centigrade. Letzteres ist auch das bei uns (in Schweden) von der Regierung festgestellte, und ich werde daher Maroseau's entworfene Tabelle hier mittheilen. Die Temperatur ist +15°; die vierte Decimalstelle ist nach gewöhnlichen Regeln weggelassen.

---

*) Journal de Pharmacie, XVI. 482.

Aräometer-Grade.	Spec. Gewicht.	Unterschied zwischen d. Graden.	Aräometer-Grade.	Spec. Gewicht.	Unterschied zwischen d. Graden.
0	1,00	1	46	0,943	2
1	0,999	2	47	0,941	1
2	0,997	1	48	0,940	2
3	0,996	2	49	0,938	2
4	0,994	1	50	0,936	2
5	0,993	1	51	0,934	2
6	0,992	2	52	0,932	2
7	0,990	1	53	0,930	2
8	0,989	1	54	0,928	2
9	0,988	1	55	0,926	2
10	0,987	1	56	0,924	2
11	0,986	2	57	0,922	2
12	0,984	1	58	0,920	2
13	0,983	1	59	0,918	2
14	0,982	1	60	0,915	3
15	0,981	1	61	0,913	2
16	0,980	1	62	0,911	2
17	0,979	1	63	0,909	2
18	0,978	1	64	0,906	3
19	0,977	1	65	0,904	2
20	0,976	1	66	0,902	2
21	0,975	1	67	0,899	3
22	0,974	1	68	0,896	3
23	0,973	1	69	0,893	3
24	0,972	1	70	0,891	2
25	0,971	1	71	0,888	3
26	0,970	1	72	0,886	2
27	0,969	1	73	0,884	2
28	0,968	1	74	0,881	3
29	0,967	1	75	0,879	2
30	0,966	1	76	0,876	3
31	0,965	1	77	0,874	2
32	0,964	1	78	0,871	3
33	0,963	1	79	0,868	3
34	0,962	2	80	0,865	3
35	0,960	1	81	0,863	2
36	0,959	2	82	0,860	3
37	0,957	1	83	0,857	3
38	0,956	2	84	0,854	3
39	0,954	1	85	0,851	3
40	0,953	2	86	0,848	3
41	0,951	2	87	0,845	3
42	0,949	1	88	0,842	3
43	0,948	2	89	0,838	4
44	0,946	1	90	0,835	3
45	0,945	2	91	0,832	3

Digitized by Google

Aräometer-Grade.	Spec. Gewicht.	Unterschied zwischen d. Graden.	Aräometer-Grade.	Spec. Gewicht.	Unterschied zwischen d. Graden.
92	0,829	3	97	0,810	4
93	0,826	3	98	0,805	5
94	0,822	4	99	0,800	5
95	0,818	4	100	0,795	5
96	0,814	4			

Gränze der Verdunstung.

In mehreren vorhergehenden Jahresberichten sind Wollaston's und Faraday's Untersuchungen über eine Gränze der Verdunstung erwähnt worden, und sie haben es bekräftigt, daſs es eine solche gibt. Faraday hat die schon im Jahresbericht 1828 angeführten Versuche von dem Gesichtspunkt aus fortgesetzt, daſs, wiewohl durch jene Versuche erwiesen sei, daſs z. B. Zink, Schwefelsäure u. a. bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck der Luft, nicht im geringsten Grade verdunsten, doch zu vermuthen wäre, daſs viele Körper, die zwar an und für sich nicht verdunsten, dieſs doch in Verbindung mit Wasser thun könnten, gleich wie wir bei den flüchtigen Oelen sähen, deren Kochpunkt sehr hoch ist, und die doch mit Wasser leicht überdestilliren, und daſs aus diesem Grunde unsere Atmosphäre eine Menge sonst nicht flüchtiger, mit dem Wassergas abgedunsteter Körper enthalten könne, die in höheren Regionen wieder condensirt würden, und z. B. die herunter fallenden Meteorsteine erzeugten. Ob ein solches Verhalten wirklich statt finde, schloſs Faraday in gut verschlieſsbare Glasflaschen weite, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhren ein, die solche Substanzen enthielten, die auf einander wirken konnten, wenn sie durch die Verdunstung aus einem Glase in das andere übergeführt würden. So goſs er z. B. in eine Flasche

eine klare Lösung von schwefelsaurem Natron mit einem Tropfen Salpetersäure, und in eine Glasröhre wurden Krystalle von Chlorbaryum aufgehängt. Als nach Verlauf von 4 Jahren die Flasche geöffnet wurde, war das Wasser verdunstet und das Baryumsalz aufgelöst, allein auf keiner Seite hatte sich schwefelsaurer Baryt gebildet. In einer anderen Flasche war in dieselbe eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gegossen, und in der Glasröhre lagen Stücke von geschmolzenem Kochsalz. Diese waren zu einer Lösung zerflossen, und das Silbersalz eingetrocknet, ohne dafs sich aber Chlorsilber gebildet hatte. Durch Anwendung einer Menge verschiedener Stoffe, deren Aufzählung ich hier für überflüssig erachte, wurde auf diese Weise erwiesen, dafs die Wasserdämpfe keine der im Wasser aufgelösten, nicht flüchtigen Stoffe mit sich führen, deren Verdunstung erst bei einer viel höheren Temperatur anfängt, als die Luft wirklich hat.

Molecular-Bewegung nach Brown.

Im Jahresb. 1830, p. 65., erwähnte ich des von Brown angegebenen, höchst sonderbaren Umstandes, dafs das Pulver von unorganischen, einfachen und zusammengesetzten Körpern, in Wasser eine Menge wie lebender Bewegungen zeige, und dafs es mir nicht geglückt sei, etwas Aehnliches zu beobachten. Im vorigen Jahresb., p. 56., wurde bemerkt, dafs diese Beobachtung von einigen Naturforschern als richtig befunden worden sei. Marx *) indessen, mit einem vortrefflichen Dollond'schen Mikroscop versehen, war nicht glücklicher als ich, und Dutrochet **) gibt an gefunden zu haben, dafs sichtbare

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, III. 173.

**) Journal of Science, Litt. and Art. Jan. to March 1830, pag. 194.

Bewegungen entſtehen von ſo kleinen Temperatur-Veränderungen, wie z. B. $\frac{1}{800}$ Grad, unter dem Einfluſs von Licht oder durch den Ton einer Baſssaite u. dergl., daſs aber die Bewegungen aufhören, wenn man nicht mehr Licht hinzuläſst, als ungefähr nöthig iſt, um die im Waſser ſchwimmenden kleinen Körper im Geſicht zu behalten, und wenn man jeden Schall vermeidet. Es iſt ziemlich ſicher, daſs die erwähnten Bewegungen in Brown's Verſuchen, deren Wirklichkeit wohl nicht einem ſo anerkannt vortrefflichen Beobachter zu beſtreiten ſein möchte, durch ſolche oder analoge Umſtände verurſacht waren.

Volum-Veränderungen der Körper bei Verbindungen.

Polydore Boullay *) hat Unterſuchungen angeſtellt über die Volum-Veränderung, die einfache feſte Körper bei Vereinigungen unter ſich erleiden, indem er das ſpecifiſche Gewicht der einfachen Körper verglich mit dem der daraus entſprungenen Verbindungen, und mit dem, welches nach der Rechnung als Mittelzahl der verbundenen einfachen Körper erhalten werden müſste. Wenn man ſich eine Vorſtellung vom Vorgang bei der Vereinigung einfacher Körper unter ſich zu machen ſucht, und dabei von atomiſtiſchen Anſichten ausgeht, ſo kann unter Volum-Veränderung ſtets nichts Anderes verſtanden werden, als der ungleich groſse Raum, den eine gegebene Anzahl einfacher Atome vor und nach der Verbindung einnimmt; und das Reſultat zeigt, ob die Atome in der Verbindung dichter, weniger dicht oder eben ſo dicht zuſammen liegen, als in der allein aus einfachen Atomen beſtehenden feſten Materie. Dann aber müſſen zufolge der mehrfachen möglichen Zuſammenfügungsweiſe der Atome, ſowohl bei gleicher relativer Anzahl derſelben, wie wir weiter

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 166.

unten sehen werden, als auch bei veränderlicher Anzahl, eine groſse Menge von Veränderlichkeiten in dem Resultate entstehen, die wohl anfangs zu keinem allgemeinen Schlusse führen werden, aber durch ein fleiſsiges Studium dieser Verhältnisse zu schönen Entdeckungen in Betreff der mechanischen Structur zusammengesetzter Atome leiten können. Ersteren Umstand finden wir bei Boullay's Untersuchung eingetroffen. Er hat sich viele Mühe gegeben, mit aller Genauigkeit das spec. Gewicht mehrerer Körper zu bestimmen; ich werde darum die von ihm erhaltenen Wägungs-Resultate hier anführen:

Nahmen.	Formel.	Spec. Gewicht.	Bemerkungen.
Antimonoxyd	$\overset{\cdots}{\bar{S}b}$	5,778	In lang. Nadeln.
Antimonige Säure	$\overset{\cdots\cdot}{\bar{S}b}$	6,525	
Silberoxyd	$\dot{A}g$	7,250	Aus salpetersaur.
Chlorsilber	$Ag\,\bar{C}l$	5,548	Silb. dch. überschüssiges Kali.
Jodsilber	$Ag\,\bar{J}$	5,614	
Quecksilberoxyd	$\dot{H}g$	11,000	Durch Erhitzen
Quecksilberchlorid	$\bar{H}g\,\bar{C}l$	5,420	d. salpeters. Salzes.
Quecksilberchlorür	$Hg\,Cl$	7,140	
Quecksilberjodid	$\bar{H}g\,\bar{J}$	6,320	
Quecksilberjodür	$Hg\,J$	7,750	
Zinnober	$Hg\,S$	8,124	
Kupferoxydul	$\dot{\bar{C}}$	5,300	Natürl. Kryst.
Kupferoxyd	$\dot{C}$	6,13	Durch Erhitzen
Wismuthoxyd	$\overset{\cdots}{\bar{B}i}$	8,968	d. salpeters. Salzes.
Zinnoxyd	$\ddot{S}n$	6,900	

Nahmen.	Formel.	Spec. Gewicht.	Bemerkungen.
Schwefelzinn	$Sn\,S$	5,267	
Zinnschwefel	$Sn\,S^2$	4,415	
Bleioxyd	$\dot{Pb}$	9,500	
Bleisuperoxyd	$\ddot{Pb}$	9,190	
Jodblei	$Pb\,\bar{J}$	6,110	
Zinkoxyd	$\dot{Zn}$	5,600	
Eisenoxyd	$\dddot{\bar{F}}$	5,225	
Eisenoxyd-Oxydul	$Fe\,\dddot{\bar{F}e}$	5,400	Durch Glühen in Wasserdämpf.
Eisensinter		5,48	
Kalkerde	$\dot{Ca}$	3,179	
Chlorcalcium	$Ca\,\bar{C}l$	2,269	auch 2,214
Chlorbaryum	$Ba\,\bar{C}l$	4,156	— 3,860
Jodkalium	$K\,\bar{J}$	3,078	— 3,104

Bei Anwendung dieser und der anderen, schon früher von Schwefelmetallen bestimmten spec. Gewichte ergab es sich, daſs alle von ihm untersuchten, nähmlich von Quecksilber, Zinn, Blei, Eisen, Antimon und Arsenik, ein gröſseres spec. Gewicht hatten, als jeder der Bestandtheile für sich. Dagegen hatten die Verbindungen von Jod mit Quecksilber, Silber, Blei und Kalium alle ein geringeres spec. Gewicht als die Bestandtheile für sich. Indem er untersuchte, ob das Contractions- oder Dilatations-Verhältniſs gleich wäre bei Verbindungen von derselben relativen Atomenanzahl, ergab sich keine Analogie zwischen ihnen, weshalb er annimmt, daſs von den untersuchten Schwefel- oder Jod-Verbindungen nichts auf die noch nicht untersuchten geschlossen werden könne. Hierbei möchte jedoch zu hoffen

Digitized by Google

ſein, daſs bei Vergleichung ſolcher Körper, bei denen die Analogie in der Zuſammenſetzung durch ihre Iſomorphie nachzuweiſen iſt, auch Analogien im Verhältniſs zwiſchen dem ſpecifiſchen Gewicht der Verbindungen und der Beſtandtheile gefunden werden könnten, wie man es für die Zuſammenziehungen bei den Verbindungen gasförmiger Körper gefunden hat, die vielleicht mit dem Vorhergehenden in nahem Zuſammenhang ſtehen. Im Uebrigen hat Boullay gezeigt, daſs aus dem ſpec. Gewicht eines Oxyds auf das des Sauerſtoffs, oder aus dem ſpec. Gewicht der Verbindung eines in feſter Form unbekannten Körpers mit einem anderen nichts geſchloſſen werden könne; denn ſo iſt z. B. das ſpec. Gewicht vom Chlorkalium bedeutend gröſser als das vom Kalium, ſo daſs eine gewiſſe Anzahl Atomen von Chlorkalium $=$K€l einen geringeren Raum einnehmen, als die darin befindliche Anzahl Atomen von Kalium.

Atomgewichte.

Prideaux *) hat einen Verſuch zur Beſtimmung von Atomgewichten gemacht, der gewiſs zu den unzuverläſſigſten gehört, die jemals ausgedacht werden konnten. Er beſteht darin, daſs er aus Thomſon's und meinen Atomgewichten Mittelzahlen gezogen und darnach eine Tabelle conſtruirt hat. Die Mittelzahlen von Verſuchen zu nehmen, die auf gleiche Weiſe und unter Beobachtung einerlei Vorſichtsmaaſsregeln angeſtellt wurden, mag wohl zu richtigen Reſultaten führen, da, was ein Verſuch zu wenig gab, ein anderer zu viel gegeben haben kann. Allein eine Mittelzahl von mehr als 50 einzelnen Fällen zwiſchen Experimentatoren zu nehmen, die verſchiedene Genauigkeit anwandten, iſt ganz neu,

---

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. VIII. 161.

Digitized by Google

und bestimmt kann gesagt werden, daſs die Resultate des einen nicht dadurch verbessert werden, daſs man die des anderen verschlechtert.

Körper von gleicher Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften.

In der physikalischen Chemie wurde lange als Axiom angenommen, daſs Körper von gleicher Zusammensetzung, hinsichtlich der Bestandtheile und ihrer relativen Mengen, nothwendig auch einerlei chemische Eigenschaften haben müssen. Versuche von Faraday (Jahresbericht 1827) schienen zu zeigen, daſs es hiervon eine Ausnahme geben könne, wenn zwischen zwei gleich zusammengesetzten Körpern der Unterschied statt findet, daſs in die Zusammensetzung des einen noch einmal so viel einfache Atome eingehen, als in die des anderen, obgleich das gegenseitige Verhältniſs zwischen den Elementen dasselbe bleibt; wie bei den beiden Kohlenwasserstoffgasen, dem ölbildenden Gase, welches CH ist, und dem anderen, von Faraday beschriebenen, mehr coërcibeln Gase, welches $C^2 H^2$ ist und also ein noch einmal so groſses spec. Gewicht hat als ersteres. Hier ist also die Gleichheit in der Zusammensetzung nur scheinbar, denn die zusammengesetzten Atome sind doch bestimmt verschieden, die relative Anzahl der elementaren Atome ist zwar gleich, aber die absolute ist ungleich. Neuere Versuche haben nun gezeigt, daſs sowohl die absolute als die relative Anzahl der elementaren Atome gleich sein könne, ihre Vereinigung unter sich aber dennoch auf so ungleiche Weise vorgehen kann, daſs die Eigenschaften absolut gleich zusammengesetzter Körper ungleich werden. Zu einem solchen Resultat sind wir indessen nur allmählig geleitet worden. So z. B. hatte ich schon vor mehreren Jahren nachgewiesen, daſs es zwei Zinnoxyde von gleicher Zusammensetzung, aber ungleichen Eigenschaften gebe. Nicht

Digitized by Google

lange hernach wurde entdeckt, daſs Liebig's Knallsäure und Wöhler's Cyansäure durchaus gleiche Zusammensetzung und Sättigungscapacität haben. Fast jeder der vorhergehenden Jahresberichte enthielt einen Versuch, dieses Verhältniſs durch eine, möglicher Weise nicht beobachtete Ungleichheit in der Zusammensetzung zu erklären, ohne daſs sich diese aber jemals factisch bewiesen hätte. Dann kamen die von Clarke (Jahresb. 1830, p. 154.) beobachteten Verschiedenheiten zwischen geglühtem und nicht geglühtem phosphorsauren Natron, die ferner auch auf die Säure selbst ausgedehnt wurden (Jahresb. 1831, p. 81.) und der Gegenstand einer Untersuchung von Stromeyer *) waren, der daraus den Schluſs zog, daſs »die Verschiedenheit zwischen der geglühten und der lange aufgelöst gewesenen Phosphorsäure nicht in einer quantitativen Verschiedenheit der Zusammensetzung liege, sondern nur durch die ungleiche Art, nach der die Bestandtheile mit einander vereinigt seien, und den ungleichen Grad von Condensation, den sie dabei erleiden, erklärbar sei.« Allein Stromeyer bemühte sich, dabei zu zeigen, daſs die geglühte Phosphorsäure eine geringere Sättigungscapacität als die in Wasser aufgelöste habe, und diese sich zu einander wie 3:5 verhielten. An seinem Ort werde ich hierauf zurückkommen. Endlich ist durch eine von mir angestellte Analyse einer Säure organischen Ursprunges, der Traubensäure, diese absolute Identität in der Zusammensetzung zweier Körper bei verschiedenen Eigenschaften auf eine, wie ich zu sagen wage, entscheidende Art erwiesen worden. Die genannte Säure, von der ich unter den Arbeiten in der Pflan-

*) Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1830, I. 139.

Digitized by Google

zenchemie noch mehr sagen werde, hat mit der Weinsäure gleiche Zusammensetzung; sie besteht aus denselben Elementen, verbunden in derselben Atomen-Anzahl, und hat absolut dieselbe Sättigungscapacität wie die Weinsäure. Will man sich in hypothetische Speculationen über ein solches Verhältniſs einlassen, so will es scheinen, als könnten die einfachen Atome, woraus ein Körper zusammengesetzt ist, unter einander auf ungleiche Weise zusammengesetzt sein, woraus dann auch, mit den durch die Versuche erwiesenen Ungleichheiten im chemischen Verhalten, eine Verschiedenheit in den Krystallformen ihrer Verbindungen folgen müſste; auch hat es sich gezeigt, daſs die Salze der Weinsäure anders krystallisiren, als die der neu untersuchten Säure, obgleich sie dieselbe relative Atomenanzahl Säure, Basis und Wasser enthalten. Hierdurch entsteht ein Zusatz zu Mitscherlich's merkwürdiger Entdeckung, daſs Körper, aus ungleichen Elementen zusammengesetzt, diese aber, in gleicher gegenseitiger Atomenanzahl und auf gleiche Weise zusammengelegt, unter sich in gleicher Form krystallisiren oder, wie wir es nennen, isomorph sind, und dieser Zusatz besteht darin, daſs es Körper gibt, die aus einer gleichen Atomenanzahl derselben Elemente zusammengesetzt sind, diese aber auf ungleiche Weise zusammengelegt enthalten, und dadurch ungleiche chemische Eigenschaften und ungleiche Krystallformen haben, was man so bezeichnen könnte, daſs sie unter einander heteromorph seien. Wenn sich diese Ansicht bei fortgesetzten Untersuchungen als richtig bestätigt, so hat hierdurch die Wissenschaft einen nicht unwichtigen Schritt in der Ausbildung unserer theoretischen Kenntnisse von der Zusammensetzung der Körper gethan. Da es nothwendig ist, für ge-

Digitized by Google

gebene Ideen bestimmte, und so viel wie möglich consequent gewählte Ausdrücke zu besitzen, so habe ich vorgeschlagen, Körper von gleicher Zusammensetzung und ungleichen Eigenschaften *isomerische* zu nennen, vom griechischen *ισομερης* (aus gleichen Theilen zusammengesetzt), und zur Unterscheidung isomerischer Körper mit analogen chemischen Eigenschaften in der lateinischen Nomenclatur den griechischen Artikel *παρα* anzuwenden, in demselben Sinn wie im Wort Paradoxon, dem zufolge z. B. die beiden Phosphorsäuren Acidum *phosphoricum* und *paraphosphoricum*, die beiden Cyansäuren A. *cyanicum* und *paracyanicum*, die beiden Weinsäuren A. *tartaricum* und *paratartaricum* heiſsen würden, woraus nachher paraphosphas, paracyanas, paratartras gebildet würde; auf gleiche Weise könnte man Oxydum *stannicum* und *parastannicum* sagen. Hierbei möchte es das Richtigste sein, den einfachen Nahmen für diejenige Verbindung zu gebrauchen, die, wo es sich ermitteln läſst, durch unmittelbare Vereinigung der Elemente gebildet wird, und das Beiwort bei derjenigen anzuwenden, die nur unter gewissen Umständen hervorgebracht wird; demnach heiſst die bisher sogenannte Acidum phosphoricum schlechtweg phosphoricum, diejenige aber, die durch den Einfluſs von Wasser oder Salpetersäure veränderte Eigenschaften erlangt hat, und die bisher mit dem Nahmen *gewöhnliche* Phosphorsäure bezeichnet wurde, A. paraphosphoricum. Wöhler's Cyansäure muſs Acidum cyanicum, und Liebig's A. paracyanicum heiſsen. Ich habe die neue Weinsäure A. paratartaricum genannt, aus dem Grunde, weil die schon längst bekannte den Nahmen A. tartaricum schon hatte. Inzwischen werden wir im Folgenden sehen, daſs es isomerische Körper von so

Digitized by Google

ungleichen chemischen Eigenschaften gibt, daſs sie nicht analoge Nahmen bekommen können, wie z. B. cyansaures Ammoniak mit chemisch gebundenem Wasser und Harnstoff. Dann werden auch darnach die Benennungen verschieden gewählt. In der chemischen Nomenclatur mit gothischen Wurzeln ist die Benennungsweise viel schwieriger. Ich fand keine, mit der ich zufrieden sein konnte, und ich füge daher einstweilen das Wort *metaphorisch* zum Nahmen bei denjenigen Verbindungen, die in der lateinischen Nomenclatur durch das Beiwort para bezeichnet werden.

Metalloïde u. ihre gegenseitigen Verbindungen.
Licht bei der Compression von Sauerstoffgas.

Schon vor mehreren Jahren wurde von Dessaignes angegeben, daſs Gasarten, wenn sie schnell und stark zusammengepreſst werden, ein augenblickliches Leuchten zeigen. Saissy, welcher diese Versuche wiederholte, zeigte, daſs dieſs nur mit Sauerstoffgas, atmosphärischer Luft und Chlorgas statt finde, nicht aber mit Wasserstoffgas, Stickgas und Kohlensäuregas, und man glaubte daher, daſs diese Eigenschaft mit dem starken electronegativen Verhalten des Sauerstoffs und Chlors im Zusammenhang stehe. Thénard *) hat kürzlich diesen Gegenstand einer neuen Untersuchung unterworfen, woraus hervorging, daſs diese Lichterscheinung nichts Anderes als ein Verbrennungsphänomen ist, verursacht durch Zersetzung des Oels, womit die Bekleidung des Stempels imprägnirt ist. Die Versuche wurden in einem 10 Zoll langen und $\frac{1}{2}$ Zoll weiten gläsernen Cylinder angestellt. Die Bekleidung des Stempels bestand inwendig aus Leder und darüber aus Hutfilz, die oben mit einer Messinghülse festgehalten wurden, welche nicht vollkommen die innere Seite

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 181.

Digitized by Google

Seite des Rohrs berührte. Wenn dieser von Oel gut gereinigt, und der Hutfilz in Wasser oder in eine Auflösung von Pottasche in Wasser getaucht wurde, so konnte bei der Compression im Dunkeln nicht das geringste Zeichen von Licht entdeckt werden; war aber das innere Rohr nicht gut von Fett gereinigt oder der Hutfilz nicht gut durchtränkt, so zeigte sich stets ein schwaches Leuchten. Als zum Dichtmachen der Stempel-Polsterung Oel genommen wurde, entstand im Sauerstoffgas eine höchst lebhafte Lichtentwickelung. Dasselbe geschah, als zur Gegenprobe auf dem Stempel kein Oel befindlich war, aber an seinem Ende etwas Papier, ein Holzspähnchen, selbst von Buchsbaum, u. dergl. befestigt wurde. Durch Chlorgas wurde Papier nicht entzündet, wenn es nicht schwach geölt war. Durch besondere Versuche, Holzspähne unter einem gegebenen Druck und bei bestimmten Temperaturen anzuzünden, wurde ausgemittelt, daſs ein Spahn von Tannenholz unter gewöhnlichem Luftdruck nicht bei +350° in Sauerstoffgas angezündet werden konnte, daſs er sich aber unter einem Druck von 260 Centimetern (ungefähr $3\frac{1}{2}$ Atmosphäre) bei +252° entzündete. Um zu beweisen, daſs diese Temperatur durch Zusammendrückung in dem Glascylinder entsteht, wurden kleine Körnchen von Knallquecksilber angewendet, zu dessen Abbrennung +175° bis 205° erforderlich waren, wenn es auf Quecksilber lag; wobei es sich ergab, daſs diese auch durch Compression im Glascylinder explodirten, wenn dieser vorher mit Kohlensäuregas, Stickgas oder Wasserstoffgas gefüllt worden war. Ob ein noch höherer Druck in einem Gas eine so hohe Temperatur hervorbringen könne, daſs dasselbe durch die Temperatur-Erhöhung leuchtend würde, entscheiden zwar diese

Versuche nicht; allein es ist auch nicht wahrscheinlich, daſs Dessaigne's Resultat von einem Leuchten dieser letzteren Art abhängig gewesen sei.

Schwefel. Verhalten bei seinem Erstarren.

Marx *) hat eine Untersuchung über das Verhalten angestellt, welches beim Erhitzen und Erstarren des Schwefels statt findet, und hat dabei folgende Resultate erhalten: Der Schwefel zieht sich im Erstarrungs-Moment bedeutend zusammen. Wird er bis zu dem Punkt erhitzt, wobei er braun und dickflüssig ist, und vergleicht man dann die Erkaltung mit der dazu erforderlichen Zeit, so zeigt sich ein sehr ungleichförmiges Verhältniſs; von +187° bis 151° nimmt die Erkaltungszeit für eine gewisse Anzahl von Graden beständig ab, aber von da an nimmt sie wieder zu. Der Punkt, wobei der Schwefel zu erstarren anfängt, variirt zwischen +99° und 104°, und hängt, wie beim Wasser, wo er zwischen 0° und —5° variirt, von Nebenumständen ab, die sein Eintreten bei einer Temperatur über 99° bestimmen; allein von dem Augenblick an, wo er anfängt, steigt ein in den Schwefel gesenktes Thermometer fast 10°, und bei Marx's Versuchen währte es $\frac{1}{4}$ Stunde lang, ehe er sich bis zu der Temperatur abgekühlt hatte, wobei das Erstarren eintrat. Nachdem er erstarrt ist, kühlt er sich sehr schnell von den 10 Graden an, die er durch das Erstarren erlangt hatte, bis zu dem Punkt ab, wo das Erstarren seinen Anfang nahm, dann aber geht das Erkalten wieder langsamer.

Phosphor. Pulverisirung desselben.

Gewöhnlich pflegt man den Phosphor durch Schütteln mit heiſsem Wasser in Pulver zu verwandeln, indem man dabei das Wasser wieder so weit erkalten läſst, daſs die gebildeten feinen Phosphor-

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, III. 1.

tröpfchen wieder erstarrt sind. Casaseca *) gibt an, daſs dieſs viel vollkommener erreicht werde, wenn man dazu Alkohol von 0,833 nehme.

Zeise **) hat Versuche angestellt über den Umstand, daſs Phosphor, ohne ein Leiter für Electricität zu sein, wie es sich auch durch Zeise's erneuerte Versuche bestätigt hat, dennoch Metalle aus ihren Auflösungen niederschlägt; ein Umstand, der so gut durch rein electrische Verhältnisse erklärbar ist, indem dabei der Phosphor ein electronegativerer Körper ist, als die Metalle, welche er niederschlägt. Um die hierbei statt findenden Verhältnisse auszumitteln, befestigte Zeise Dräthe von Gold und Platin an rein geschabte Stangen von Phosphor, und senkte das so eingerichtete electrische Paar in Lösungen von Silber- und Kupfersalzen. Zuerst fing das Metall an, sich auf dem Phosphor abzusetzen, allein bald nachher auch auf dem Drath von Gold oder Platin, der dadurch zu erkennen gab, daſs er sich in einem thätigen negativ electrischen Zustand befand. Der Einwurf, der sich gegen diese Versuche machen lieſs, daſs das niedergeschlagene Silber oder Kupfer mit dem Gold- oder Platindrath das wirksame Paar bilde, wird dadurch widerlegt, daſs dann das Silber, welches sich auf den Phosphor abgesetzt hat, sich auflösen müſste, um das zu ersetzen, welches sich auf das Gold absetzt. Dagegen aber bleibt sowohl dieses als das Gold negativ, denn das reducirte Metall nimmt beständig an Menge zu. Oxydation dess. in Metallsalz-Lösungen.

Magnus ***) hat auf eine bisher noch nicht Starrer Phosphorwasserstoff.

*) Journal de Pharmacie, XVI. 202.

**) Oversigt over det K. Danske Vidensk. Selskabs Forhandlingar fra d. 31. Maj 1828 till d. 31. Maj 1829 p. 10.

***) Poggendorff's Annal. XVII. 527.

untersuchte Phosphorverbindung aufmerksam gemacht, und von ihr gezeigt, daſs sie Phosphorwasserstoff in fester Form ist, analog dem schon bekannten Wasserstoffarsenik. Diese Verbindung ist von H. Rose entdeckt worden, der sie bei der Auflösung von Phosphorkalium in Gestalt eines gelben, unlöslichen Pulvers erhielt. Nach Magnus zeigt sie sich, wenn man sie in einem passenden Apparat schmilzt, viel schwerer schmelzbar als Phosphor, und entwickelt in demselben Augenblick, wo sie zu schmelzen anfängt, zugleich Wasserstoffgas und dampfförmigen Phosphor, welcher letztere sich wieder condensirt. Da die Darstellung des hierzu erforderlichen Phosphorkaliums öfters miſslingt, dadurch, daſs die bei der Vereinigung entstehende Hitze für Glasgefäſse zu hoch ist, so schreibt Magnus vor, den Phosphor mit Kalium unter Steinöl zusammenzuschmelzen, wodurch, unter zwar heftigem Aufkochen des Oels, das Phosphorkalium in Gestalt einer dunkelgelben, aufgeschwollenen Masse erhalten wird. Es enthält dann jedoch auch Bestandtheile vom Steinöl, und gibt bei der Zersetzung mit Wasser einen durch etwas Kohle verunreinigten Phosphorwasserstoff.

Phosphor-Feuerzeuge. E. Benedix *) gibt ein neues Phosphorgemisch zu Phosphor-Feuerzeugen an. Man mengt mit einander 1 Th. trockne Kork-Feilspähne, 1 Th. gelbes Wachs, 8 Th. gewöhnliches unrectificirtes Steinöl und 4 Th. Phosphor, bei einer Temperatur, wobei der Phosphor geschmolzen ist, und setzt das Vermengen fort, bis letzterer wieder erstarrt ist. Durch die feine Vertheilung entzündet sich dann der Phosphor, wenn etwas von der Masse mit einem Schwefelhölzchen herausgenommen wird; geschieht es nicht

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 129.

sogleich, so braucht man nur darauf zu hauchen, um die Entzündung zu bewirken. Natürlicherweise beruht hier die leichte Entzündlichkeit einzig und allein auf der feinen und gleichförmigen Vertheilung des Phosphors.

Brom. Reagens darauf.

Brandes *) hat den Grad der Empfindlichkeit einiger Reagentien auf Brom untersucht. Eine Auflösung von einem Gran Bromkalium in 2000 Gran Wasser, mit Chlorgas oder ein wenig starkem Chlorwasser versetzt, wurde gelb, und ein wenig Aether schied eine orangegelbe Lösung von Brom in Aether ab. Bei 4000 Gran Wasser wurde die Flüssigkeit durch Chlor zwar gelb, allein Aether zeigte keine Reaction mehr. Eine Auflösung von 1 Gran Bromkalium in 400 Gran Wasser, mit etwas Stärke vermischt und mit Chlor versetzt, färbt die Stärke deutlich orange; bei 800 Gran Wasser wurde sie nur schwach gelb. Zur Vergleichung mit dem Verhalten des Jods unter gleichen Umständen gibt Brandes an, daſs eine Auflösung von 1 Gran Jodkalium in 2000 Gran Wasser durch Chlor braun, und bei 5000 Gran Wasser noch deutlich gelb werde. Dabei überwiege die Reaction des Jods auf Stärke so sehr die des Broms, daſs in einer gemischten Auflösung von $\frac{1}{16}$ Gran Jodkalium und 2 Gran Bromkalium in 500 Gran Wasser, die Stärke bei Zusatz von Chlor rein blau werde.

Trennung von Chlor und Brom.

Serullas **) hat gefunden, daſs, wenn Brom mit Chlor verbunden ist, man sie sehr scharf durch Aether von einander trennen kann. Man sättigt in dieser Absicht die Verbindung mit Chlor, so daſs sie letzteres im Ueberschuſs enthält, und schüttelt

*) A. a. O. I. 482.

**) Annal. de Chim. et de Phys. XLV. 190.

Digitized by Google

dann die Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen Aether, welcher die Verbindung von Chlor mit Brom auszieht, während sich ein Theil des Chlors in Chlorwasserstoffsäure verwandelt, die in der Flüssigkeit bleibt. Letztere läſst man ab und schüttelt den Aether nach einander mit kleinen Antheilen Wassers. So lange er noch Chlor enthält, bildet sich Chlorwasserstoffsäure und keine Spur von Bromwasserstoffsäure. Ob sich die letztere bilde, entdeckt man durch Zusatz von ein wenig Chlorwasser, welches dieselbe zersetzt und das Wasser rothgelb färbt. Indessen darf man nachher den bromhaltigen Aether nicht lange in Berührung mit Wasser stehen lassen, weil dieses sonst Brom als Bromwasserstoffsäure auszieht, obgleich Chlorbrom für sich allein von Wasser nicht zersetzt wird. Hat man Gemenge von Bromür mit Chlorür, so destillirt man sie mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, und behandelt hernach das Destillat mit Wasser und Aether. Auf analoge Weise ist weit weniger gut Chlor von Jod zu trennen. Ist die Flüssigkeit vor dem Schütteln mit Aether sehr verdünnt, so enthält der Aether ein mit Jod übersättigtes Chlor, und die Flüssigkeit ein Gemenge von Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Jod. Chlorjod. Es ist lange bekannt gewesen, daſs sich Chlor und Jod mit einander vereinigen, allein mit Bestimmtheit kennt man noch nicht mehr als die Verbindungsstufe, in welcher 1 Atom Jod mit 5 Atomen Chlor verbunden ist, d. h. diejenige, welche durch Wasser gerade in Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird. Indessen weiſs man auch, daſs diese in groſser Menge Jod auflöst, daſs folglich eine oder mehrere niedrigere Verbindungsstufen existiren, die man jedoch bis jetzt nicht auf einen bestimmten Ver-

Digitized by Google

bindungspunkt gebracht hat. Dieser Gegenstand ist nun von Serullas *) einer näheren Prüfung unterworfen worden. Er fand, daſs Chlorjod, selbst in vielem Wasser aufgelöst, aus dieser Auflösung durch Zumischung einer hinlänglichen Menge concentrirter Schwefelsäure gefällt werden kann; ferner daſs wenn Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure in gehörigem Verhältnisse mit Wasser vermischt werden, Schwefelsäure daraus Chlorjod niederschlägt. Selbst wenn pulverförmige Jodsäure in eine Atmosphäre von Salzsäuregas gebracht wird, bildet sich Chlorjod und Wasser, welches sich mit Salzsäuregas sättigt. Da das Gemische von Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure, die beide an sich farblos sind, nach der Auflösung in Wasser, gleich einer Auflösung von Chlorjod, gelb ist, und da das aus Wasser durch Schwefelsäure niedergeschlagene Chlorjod sich beim Erwärmen wieder mit gelber Farbe in der Flüssigkeit auflöst, und beim Erkalten wieder abscheidet, so hält hierdurch Serullas die Frage für entschieden, daſs das Chlorjod unzersetzt in Wasser aufgelöst enthalten sei. — Diese Untersuchung hat eine andere von Seiten Dumas's veranlaſst, unter dem Titel: *Sur la théorie des Chlorures* **), in der er die Beweise beleuchtet, die man für die Existenz wasserstoffsaurer Salze angegeben hat, und die nach ihm sind: 1) daſs der Salmiak nothwendig Chlorwasserstoffsäure enthalten müsse; dieſs beweise aber nichts, da das Ammoniak, in Ansehung seiner eigenthümlichen Natur, mit den Oxyden zu vergleichen sei. 2) Der von Chevreul angeführte Grund, daſs die wasserstoffsauren Salze färbender Basen die ge-

*) Annal. de Ch. et de Ph. XLIII. 208.

**) A. a. O. XLIV. 263.

Digitized by Google

wöhnliche Farbe der Sauerstoffsalze dieser Basen haben, während die wasserfreien Chlorüre eine andere Farbe besitzen. Dieser Umstand sei, sagt er, nicht von der Natur, daſs er überzeugen könne, da er auf einer Art von Characteren beruhe, deren Ursachen zu verborgen seien, als daſs sich ihr Werth bestimmen lieſse. Nach dieser oberflächlichen Widerlegung erklärt er, daſs wiewohl schon einige Chemiker ihre Meinung *für* die unveränderte Auflösung der Chlorüre in Wasser und *gegen* die Existenz der chlorwasserstoffsauren Salze ausgesprochen hätten, sie dazu doch nicht (um seine eignen Worte zu gebrauchen) »des raisons positives à faire valoir« gehabt hätten. Dumas findet jedoch, daſs diese Frage positiv zu entscheiden sei (peut être tranchée) durch folgenden Versuch: Man löse eine mit Chlor nicht vollständig gesättigte Verbindung von Chlor und Jod (souschlorure d'iode) in Wasser auf; man erhält dadurch eine braune Flüssigkeit von dunkler Farbe, welche, mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens Aether geschüttelt, Chlorjod an den Aether abtritt, der sich dadurch braun färbt, und nach dessen Verdunstung Chlorjod zurückbleibt, welches folglich nicht vom Wasser zersetzt gewesen sei. Auf dieselbe Weise nehme Aether Chlorgold, Chloreisen u. a. aus ihrer Verbindung mit Wasser auf. Dumas scheint es hierbei nicht eingefallen zu sein, daſs diese Angaben nicht mehr beweisen, als diejenigen, welche man schon vor ihm angeführt hatte, und daſs derjenige, welcher sich vornimmt, die Existenz wasserstoffsaurer Salze zu vertheidigen, erklären kann, daſs die Verwandtschaft des Aethers zu jenen Chlorüren die Zersetzung des wasserstoffsauren Salzes und die Bildung von Wasser disponirt, ohne daſs für seine Gegner der Beweis möglich wäre, daſs dieſs dabei

nicht statt finde. Es dürfte bei dieser Gelegenheit erinnert werden, daſs die schon vor Dumas gegen die Existenz wasserstoffsaurer Salze angeführten Gründe weit bindender waren, als die von ihm genannten; z. B. daſs eine Auflösung von Chlornatrium, die nach jener Ansicht eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Natron wäre, bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, in Folge der Tension des Wassers, allmählig wieder zu Chlornatrium eintrocknet, wobei man wohl nicht sagen könnte, im Fall es ein chlorwasserstoffsaures Natron gäbe, daſs der Wasserstoff der Säure und der Sauerstoff des Alkali's Abdunstungsvermögen oder Tension wie Wasser besitzen, noch ehe sie zu solchem verbunden sind. Wollte man aber auch die Möglichkeit dieses letzteren Umstandes behaupten, so müſste doch unbedingt zugegeben werden, daſs die Tension der noch nicht mit einander vereinigten Elemente, des Wasserstoffs und Sauerstoffs, weit geringer sein müsse, als die des schon gebildeten Wassers; dennoch setzt sich Chlornatrium aus einer gesättigten Lösung ab, während noch sehr viel Wasser übrig ist, dessen Tension wohl die Bildung von Wassergas auf Kosten von noch nicht verbundenem Sauerstoff und Wasserstoff verhindern müſste. Ich bin weit entfernt, auf den von Dumas zur Erforschung dieses Gegenstandes gelieferten Beitrag keinen Werth legen zu wollen; allein die Geringschätzung muſs ich tadeln, womit er die Gründe Anderer betrachtet, und den krankhaften Ehrgeiz, der in einer Frage, die schon so lange der Gegenstand des allgemeinen Forschens war, Aeuſserungen wie die folgende veranlaſst: »j'ai voulu établir mes droits des ce moment, afin qu'ils ne me soient pas contestés plus tard,« womit er sein Recht zu behaupten sucht, daſs er es sei, dem

Digitized by Google

hauptsächlich die Lösung der streitigen Frage gelungen wäre.

Kohlenstoff. Wirkung der Kohle auf unorganische Stoffe.

Graham *) hat mehrere recht interessante Versuche über das Absorptionsvermögen der Kohle in Betreff unorganischer Stoffe angestellt. Er nahm dazu gut ausgebranntes Beinschwarz, aus dem die Knochenerde durch Salzsäure ausgezogen, und welches nachher wieder vollkommen ausgewaschen war. Diese Kohle hinterliefs jedoch beim Einäschern $\frac{1}{12}$ ihres Gewichts Kieselerde; ein' Umstand, der unbegleiflich scheint, da die Knochen keine Kieselerde enthalten **). Mit dieser Kohle schüttelte er eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd in Wasser, und nach mehrere Tage lang fortgesetzten Versuchen enthielt das Wasser zuletzt nur Spuren vom Bleisalz aufgelöst. Wurde es aber bis zu $+90°$ erhitzt, so zog es wieder viel Salz aus der Kohle aus. Halb salpetersaures Bleioxyd wurde aus seiner Auflösung so vollständig durch die Kohle niedergeschlagen, dafs nachher vermittelst Schwefelwasserstoff keine Spur mehr davon in der Flüssigkeit zu entdecken war. Dasselbe war mit basischem essigsauren Bleioxyd der Fall. Weinsaures Antimonoxyd-Kali wurde ebenfalls gefällt, aber nicht vollkommen. Die Kalkerde im Kalkwasser wurde vollkommen niedergeschlagen, aber weder arsenige Säure, noch schwefelsaures Kupferoxyd, wie lange sie auch mit der Kohle in Berührung gelassen wurden. Basisches schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak wurde dagegen so vollständig gefällt, dafs die Farbe der Flüs-

*) Journal of Science, Litterature and Arts. Jan. to March. 1830. 120.

**) Rührt vielleicht von den Mühlsteinen her, worunter die gebrannten Knochen zu Beinschwarz gemahlen werden. W.

Digitized by Google

sigkeit verschwand, und daſs nachher das Salz durch Kochen der Kohle mit Ammoniak ausgezogen werden konnte. 1 Th. salpetersaures Silberoxyd, mit Ammoniak versetzt, wurde von 4 Th. Kohle vollständig ausgefällt. Dasselbe war mit einer Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak der Fall. 1 Th. Bleioxyd, in kaustischem Kali aufgelöst, wurde nach dem Verdünnen fast vollständig von 9 Th. Kohle ausgefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen in einer +100° nicht übersteigenden Temperatur, fanden sich in der Kohle unzählige Partikelchen metallischen Bleies. Aus dem Versuch ist es nicht klar, ob die Reduction in der Flüssigkeit geschah, und das Alkali dadurch kohlensauer wurde, oder ob sie beim Trocknen statt fand. Letzteres scheint Graham anzunehmen, indem er sagt, daſs hiernach das Bleioxyd durch die an demselben haftende Kohle leicht zu reduciren sei. 1 Th. Jod, mittelst 15 Th. Jodkalium in Wasser gelöst, wurde von 8 Th. Kohle niedergeschlagen, ohne daſs diese nachher beim Auswaschen und Trocknen nach Jod roch; allein beim Erhitzen in einem Kolben gab sie Wasser und Jod ab, die sie jedoch beide beim Erkalten wieder aufnahm. Chlorigsaures Natron zerstört das Absorptionsvermögen der Kohle. 20 Gran Kohle zerstörten die Bleichkraft von 2 Pfund Labarraquescher desinficirender Flüssigkeit gänzlich. Chlorwasser und Kohle zusammen erhitzt, gaben Kohlensäuregas, und die Kohle verschwand. — Diese Versuche verdienen weiter ausgeführt zu werden, und könnten vielleicht auch practisch anwendbare Resultate liefern. Nach Graham's Ansicht von diesen Thatsachen ist die Verbindung der Salze mit der Kohle analog ihrer Verbindung mit Wasser zu betrachten, und beides an sich mechanische Erschei-

Digitized by Google

nungen. Dieser Schluſs ist schon zum Voraus aus dem gleichen Verhalten der Kohle und des Wassers zu Gasen gezogen, und mag vielleicht richtig sein. Diese Versuche scheinen auch einen Wink für die Theorie der Beitzen in der Färberei zu geben, wo das Zeug die Stelle der Kohle vertritt.

Freiwillige Entzündung von Kohlenpulver.

In Frankreich hat man auf den Pulverfabriken schon mehrere Male die Erfahrung gemacht, daſs sich gepulverte Kohle nach einiger Zeit von selbst entzündet hatte und in volle Gluth gerathen war *). Dieſs veranlaſste eine Untersuchung, aus der hervorging, daſs die Ursache dieser Entzündung in der Temperatur-Erhöhung lag, welche in Folge der Aufsaugung von Gasen durch die Kohle entstand. Die Entzündung trat daher stets ein, wenn die Pulverisirung bald nach beendigter Verkohlung vorgenommen, und gröſsere Massen von gepulverter Kohle angesammelt wurden. Geschah z. B. das Pulverisiren 24 bis 30 Stunden nach der Verkohlung, und wurde das feine Pulver in Massen von 80 bis 100 Pfund in Tonnen aufbewahrt, so stieg die Temperatur unaufhörlich darin, bis sie nach 6 bis 10 Stunden in der Mitte und einige Zoll tief unter der Oberfläche so hoch geworden war, daſs sich die Kohle entzündete. In Massen von 30 bis 35 Pfund konnte sich die Temperatur niemals bis zur Entzündung erhöhen. Geschah das Pulverisiren erst 5 bis 6 Tage nach beendigter Verkohlung, nachdem sich die Kohle bereits mit Luft gesättigt hatte, so fand keine Entzündung statt, wiewohl sich doch die Masse stets etwas erwärmte. Die Gegenwart sowohl von Schwefel als von Salpeter vermindert das Aufsau-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 73.

Digitized by Google

gungsvermögen der Kohle für Luft, und verhindert dadurch die Entzündung.

Cyan, Umwandlung in Azulminsäure.

Im letzten Jahresb., p. 72., führte ich Johnston's Angabe an, daſs die Masse, welche sich bei der freiwilligen Zersetzung von Blausäure oder von Cyanammonium bildet, Cyan in fester Form sei. Nach der Untersuchung von Boullay d. J. *) ist diese Substanz etwas Anderes. Er nennt sie Azulminsäure, von Azot und Ulmin, weil sie Stickstoff enthält und dem Moder (Ulmin) gleicht. Er fand, daſs sie bei der Verbrennung Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältniſs wie 5:2 liefere, und berechnet die Zusammensetzung aus der Umwandlung der Cyanwasserstoffsäure in Cyanammonium und diese Substanz, die hiernach $N^2 C^5 H$ wäre, welchem Resultat jedoch alle Zuverlässigkeit mangelt. Da er fand, daſs sich diese Substanz mit Basen verbindet, so nahm er daraus Veranlassung, sie Säure zu nennen. Dabei behauptet er, daſs die moderähnliche Substanz, die sich bei der Auflösung von Roheisen in Salpetersäure bildet, ganz dasselbe sei, und glaubt, daſs der künstliche Gerbstoff aus einer Verbindung dieser Substanz mit Salpetersäure bestehe. Es ist schwer einzusehen, wie Untersuchungen von so oberflächlicher Natur durch den Druck bekannt gemacht werden können.

Bestandtheile der Atmosphäre. Kohlensäuregas.

De Saussure hat seine Versuche über die Veränderungen des Kohlensäuregehalts der Luft fortgesetzt (Jahresb. 1830, p. 81.), und davon eine ausführliche Beschreibung mitgetheilt **). Die Resultate sind im Ganzen die früheren, nur ist der absolute Kohlensäure-Gehalt ungefähr um 6 Procent

---

*) A. a. O. XLIII. 282.

**) A. a. O. XLIV. 1.

Digitized by Google

geringer angegeben, als in den früher angeführten Zahlen. Die Ursache davon ist in der Beschreibung der Methode, mit Barytwasser den Kohlensäuregehalt zu bestimmen, detaillirt aus einander gesetzt. So hatte er nun gefunden, daſs der kohlensaure Baryt, der in seinen mit Luft gefüllten Ballonen gefällt wurde, niemals rein war, sondern 5 bis 9 Procent Unreinigkeiten enthielt, die von dem Kitt herrührten, womit die Messingfassung auf den Hals der Ballone festgekittet war. Dieser Umstand hätte jedoch absolut vermieden werden müssen, denn es muſste dadurch ein Harzbaryt gefällt werden, der dann für kohlensauren Baryt genommen wurde. Ferner, da er den Kohlensäuregehalt aus der Menge von schwefelsaurem Baryt bestimmte, den er erhielt, indem er den auf der innern Seite des Glases sitzenden kohlensauren Baryt, nebst dem aus der Flüssigkeit gefällten in Salzsäure auflöste und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron fällte (Schwefelsäure wäre gewiſs besser gewesen, wodurch das Auswaschen überflüssig geworden wäre, da der Niederschlag stets auf einer Porzellanschaale getrocknet wurde, auf welcher die Säuren leicht hätten abgeraucht werden können), so gab ihm die Rechnung das entsprechende Gewicht Kohlensäuregas um $1\frac{1}{2}$ Procent zu geringe, aus dem Grunde, weil er keine Analyse vom kohlensauren Baryt angegeben findet, die mehr als 22 Procent Kohlensäure gegeben hätte, wiewohl er von der anderen Seite fand, daſs wenn ein künstlich gemachtes Gemenge von atmosphärischer Luft und Kohlensäuregas in bekanntem Verhältniſs, 8 Tage lange, 15 mal täglich, mit Barytwasser geschüttelt wurde, er doch auf diese Weise von 29 Th. Kohlensäuregas nicht mehr als $28\frac{1}{2}$ erhalten konnte, d. h. gerade ungefähr

Digitized by Google

dem entsprechend, was seine Rechnung zu wenig gab. Allein diese Bemerkungen, wenn sie auch nicht ganz ungegründet sind, verringern doch auf keine Weise den Werth von De Saussure's rühmlicher und vortrefflicher Arbeit, deren Verdienst um so gröſser ist, da sie so beschwerlich und zeitraubend war, und da die Resultate, die durch diese Untersuchung erlangt werden sollten, keine absolute Bestimmung der Quantität des Kohlensäuregases, sondern nur eine Bestimmung ihrer Veränderlichkeiten bezweckten, in welcher Absicht die angewandte Methode alle nöthige Schärfe zu haben scheint. Wiewohl die Resultate dieser Arbeit schon zum Theil im Jahresb. 1830 an der angeführten Stelle enthalten sind, so werde ich sie doch noch einmal zusammengestellt anführen:

10000 Volumtheile atmosphärischer Luft enthalten nach einer Mittelzahl 4,15 Th. Kohlensäuregas. 5,74 war das Maximum und 3,15 das Minimum in der Gegend von De Saussure's Landgut Chambeisy bei Genf. Regen vermindert den Kohlensäuregehalt der Luft; allein es ist nicht unmittelbar das Herunterfallen des Regens, was hier einwirkt, sondern die Wirkung ist mittelbar und beruht darauf, daſs sich bei Durchnässung der Erde der Kohlensäuregehalt der Luft vermindert, und beim Austrocknen vermehrt. Darum ist ein Platzregen, in Folge dessen das Ombrometer stark gefüllt wird, zuweilen ganz ohne Wirkung, während bei derselben Wassermenge, wenn sie sich bei einem anhaltenden Landregen ansammelt, eine bedeutende Veränderung beobachtet wird. Während eines trocknen Winters mit Frost und trockner Erde ist der Kohlensäuregasgehalt gröſser, bei Thauwetter geringer. De Saussure fand ihn im Februar zwischen 4,52 und 3,66 variiren; es

iſt dieſs natürlicherweiſe nur ein Beiſpiel und die Veränderlichkeit niemals conſtant. Ueber groſsen Seen iſt der Kohlenſäuregehalt geringer, als über dem Lande. Die Abweichung kann bis zu 0,5 auf 10000 gehen, und war nach einer Mittelzahl von 18 vergleichenden Verſuchen 0,21, nähmlich bei Vergleichung der Luft über dem Genferſee mit der Luft von dem wenig entfernt davon liegenden Chambeiſy. Natürlicherweiſe iſt die Verſchiedenheit am gröſsten bei ruhigem Wetter. In der Stadt Genf fand De Sauſſure den Kohlenſäuregehalt der Luft, nach einer Mittelzahl von 15 vergleichenden Verſuchen zwiſchen Genf und ſeinem Landgut, um 0,31 Th. auf 10000 Th. Luft vermehrt; aus theoretiſchen Gründen dürfte auch ein gröſserer Gehalt an viel bewohnten Stellen vermuthet werden. Auf den in dieſer Gegend befindlichen ſehr hohen Bergen fand er den Kohlenſäuregehalt gröſser als auf dem flachen Lande, und auf Bergen wenig verſchieden bei Tage und bei Nacht, während er dagegen in der Ebene ſo variirt, daſs er in der Nacht, nach einer Mittelzahl von 15 vergleichenden Verſuchen, um 0,34 Th., auf 10000 Th. Luft, gröſser iſt, als bei Tage. Die Veränderung geſchieht gewöhnlich in den erſten Stunden nach Sonnen-Aufgang, und Nachmittags zwiſchen 4 und 8 Uhr für die Breite von Genf. Zwiſchen 9 Uhr Morgens und 3 Nachmittags iſt der Kohlenſäuregehalt ſo wenig veränderlich, daſs die gefundenen Verſchiedenheiten wohl nur Beobachtungsfehler ſein mögen. Auch bei feuchter Witterung iſt der Kohlenſäuregehalt in der Nacht gröſser. Stürme, indem ſie dazu beitragen die kohsenſäurehaltigere Luft der höheren Regionen mit der der unteren zu vermiſchen, tragen dazu bei, den Kohlenſäuregehalt zu vermehren; jedoch iſt der

Un-

Digitized by Google

Unterschied meist nicht groſs und ist nur aus zahlreichen Beobachtungen zu ersehen. Als Mittelzahl von 17 Vergleichungen fand De Saussure auf 10000 Th. Luft, 0,22 Kohlensäuregas, bei stürmischer Luft mehr als bei ruhiger. Stürme verhindern auch, daſs der Kohlensäuregehalt zwischen Tag und Nacht bedeutend verschieden werde. Was die Ursachen betrifft, welche diese Veränderungen in dem Kohlensäuregehalt der Luft veranlassen können, so ist es klar, daſs sie zum Theil von der Vegetation und von der veränderlichen Temperatur und Feuchtigkeit der Erde herrühren, indem die Dammerde unaufhörlich zersetzt wird, und darnach zuweilen mehr, zuweilen weniger Kohlensäuregas liefert; allein De Saussure findet doch diese Ursachen für nicht zureichend, und glaubt, daſs man erst dann den ganzen Grund dieser Veränderlichkeiten einsehe, wenn man dazu den Einfluſs rechnete, welchen die Luftelectricität auf das Kohlensäuregas ausübe. Diesen nicht so ganz klaren Zusatz versucht er durch Anführung folgender Versuche begreiflich zu machen: Wird reines Wasserstoffgas mit kohlensäurefreier atmosphärischer Luft gemengt und durch den electrischen Funken entzündet, so erhält man nach der Verbrennung von 2000 Volumtheilen Luft ungefähr 1 Th., oder genauer 0,94 Kohlensäuregas. Dieſs beweise, daſs die Luft eine brennbare kohlenhaltige Gasart enthalte, was sich in einer Menge sorgfältig wiederholter Versuche bestätigt habe. Diese Gasart könne aber wohl nur Kohlenoxydgas sein, von dem man wüſste, daſs es durch zersetzende Einwirkung electrischer Funken auf Kohlensäuregas gebildet werden könne. Hieraus schlieſst De Saussure, daſs in Folge einer Scintillation, die bei trockner Witterung zwischen unsichtbaren, in der Luft schwe-

benden Theilchen (des molécules imperceptibles) wohl denkbar sei, wahrscheinlich das Kohlensäuregas in Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas zerlegt werde; — eine Hypothese, die wir auf sich beruhen lassen müssen.

Wasser. Tension des Wassergases in der Luft. Bekanntlich ist es Gay-Lussac auf eine sehr interessante Weise geglückt, die Grade von De Saussure's Haarhygrometer in Ausdrücke der wirklichen Tension des Wassergases zu verwandeln. Dieſs ist schon ein Element der Hygrometrie in unseren Lehrbüchern. Neuerlich hat Melloni *) über denselben Gegenstand Versuche angestellt, allein auf eine andere Weise; statt nähmlich das Hygrometer in einen Raum neben Salzlösungen von einer bestimmten Tension einzuschlieſsen, schloſs er dasselbe in einen luftleeren, aber mit Wassergas gesättigten Raum ein, welcher durch eine besondere Vorrichtung, deren klare Beschreibung hier nicht wohl möglich ist, beliebig in bestimmtem Grade erweitert werden konnte, so daſs sich das Wassergas ebenfalls ausdehnte und die Veränderung seiner Tension nach der Gröſse der Ausdehnung bestimmt, und mit den Angaben dreier, in dem luftleeren Raume befindlicher Hygrometerhaare verglichen werden konnte. Das Princip dieser Bestimmungen ist mathematisch scharf, allein die Möglichkeit seiner Anwendung ist der Geschicklichkeit des Operirenden weit mehr unterworfen, als es bei der von Gay-Lussac gebrauchten Methode der Fall ist, weshalb auch Melloni's Resultate, nach meiner Ansicht, nicht dasselbe Vertrauen verdienen, wie die von Gay-Lussac. Indessen mögen sie hier zur Vergleichung neben einander gestellt werden.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 39.

Digitized by Google

Haarhygrometer.	Gay-Lussac.	Melloni.
100	100,00	100,00
95	89,06	90,76
90	79,09	83,11
85	69,59	76,50
80	61,22	68.86
75	53,76	62,00
70	47,19	55,58
65	41,42	49,63
60	36,28	44,00
55	31,76	39,10
50	27,79	34,62
45	24,13	29,84
40	20,17	25,99
35	17,68	23,76
30	14,78	18,97
25	12,05	16,37
20	9,45	11,74
15	6,96	8,33
10	4,57	5,02
5	2,25	2,56
0	0,00	0,00

Neues Hygrometer.

Brunner *) hat einen hygrometrischen Apparat angegeben, der wegen der Sicherheit seiner Resultate und der Leichtigkeit in der Ausführung wenig zu wünschen übrig läſst. Er besteht darin, daſs man eine abgemessene Quantität Luft mit einer gewissen Langsamkeit durch eine Glasröhre saugen läſst, welche mit Schwefelsäure befeuchteten Asbest enthält, und die man vor und nach dem Versuch wiegt. Zur Bestimmung des Luftvolums hat man einen Behälter, der zum Beispiel 13000 Grammen (oder 26 Pfund) Wasser faſst. Oben hat er eine

*) Poggendorff's Annal. XX. 274.

Oeffnung, in welche die Röhre eingeſetzt, und unten einen Hahn, durch den das Waſſer herausgelaſſen wird. Wenn es mit einer ſolchen Schnelligkeit ausflieſst, daſs jene Quantität in 10 Minuten ausgefloſſen iſt, ſo iſt dieſs gerade recht. Will man nicht die ganze Menge ausflieſsen laſſen, ſo kann man das Ausflieſsende in einem graduirten Gefäſs auffangen. Brunner glaubt, daſs Chlorcalcium dem Zwecke nicht ſo gut entſpreche, wie Schwefelſäure. Ich bin überzeugt, daſs geſchmolzenes Chlorcalcium, als gröbliches, von allem Staube abgeſiebtes Pulver angewendet, die Schwefelſäure übertreffen wird, zumal da es, ohne erneuert zu werden, viel öfter als Schwefelſäure angewendet werden kann.

Destillation von Waſſer.

Gueranger *) bemerkt, daſs wenn man bei der Deſtillation von Brunnenwaſſer, um ein kohlenſäurefreies Waſſer zu bekommen, genöthigt iſt, das erſte $\frac{1}{6}$ des Deſtillats wegzuſchütten, man dieſem vorbeugen kann, wenn man vor der Deſtillation in die Deſtillirblaſe etwas Kalbmilch ſchüttet. Dieſer Zuſatz kann auſserdem noch einem Uebelſtand zuvorkommen, nähmlich einem Salzſäuregehalt im Waſſer, der, wenn kein Kalk zugeſetzt iſt, durch die zuletzt erfolgende Zerſetzung von Chlormagneſium entſtehen kann.

Specifiſches Gewicht des Eiſes.

Oſann **) hat das ſpec. Gewicht des Eiſes bei 0° beſtimmt und daſſelbe, nach einer Mittelzahl von 10 Wägungen, wovon 0,9198 das niedrigſte, und 0,9352 das höchſte ſpec. Gew. war, zu 0,9268 gefunden. Als Gegenprobe ſeiner Wägung fand er, daſs in einem Terpenthinöl von 0° Temperatur, und

*) Journal de Chimie médicale etc. VI. 679.

**) Kaſtner's Archiv für Chemie u. Meteorologie. I. 95.

Digitized by Google

dabei von 0,9313 specifisch. Gewicht, ein Eisstück schwamm, so daſs es die Oberfläche des Terpenthinöls berührte, und also sein spec. Gewicht nicht über 0,93 sein konnte.

Salpetersäure. Bereitung und Wassergehalt.

Die Zersetzung, welche die Salpetersäure bei ihrer Bereitung durch Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure erleidet, hat einen gewissen Grad von Unsicherheit über den Vorgang bei dieser Bereitung verursacht, und es schien, als bestände die Ursache dieses Verhaltens darin, daſs die Salpetersäure in ihrer concentrirtesten Form mehr Wasser bedürfe, als die Schwefelsäure an sie abgeben kann, d. h. daſs eine wasserhaltige Salpetersäure, worin der Sauerstoff der Säure zu dem des Wassers $= 5:1$ wäre, nicht existire, weshalb der Theil der Säure, der das nöthige Wasser nicht vorfände, unter Verlust von Sauerstoffgas auf eine niedrigere Oxydationsstufe zurückgehe, und als solche die Stelle des Wassers bei einem anderen Theil wasserfreier Salpetersäure ersetze. Diese Ansicht schien durch Phillip's Untersuchungen (Jahresb. 1829, p. 99.) vollkommen bestätigt zu werden, indem dadurch erwiesen wurde, daſs man die möglichst stärkste Säure erhält, wenn man den Salpeter genau mit der Quantität concentrirter Schwefelsäure destillirt, welche zur Bildung von zweifach schwefelsaurem Kali erforderlich ist; die Salpetersäure enthält dann $\frac{3}{4}$ vom Wasser der angewandten Schwefelsäure, während $\frac{1}{4}$ in dem sauren Salz zurückbleibt, und sich also in der wasserhaltigen Säure der Sauerstoff des Wassers zu dem der Säure $= 1\frac{1}{2}:5$ verhält. Dieses Verhalten ist später von Mitscherlich näher untersucht und mit der vorhergehenden Ansicht nicht übereinstimmend gefunden worden *). Er hat gezeigt, daſs

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 152.

Digitized by Google

saures schwefelsaures Kali und Salpeter, selbst wenn man, zur Bildung von wasserhaltiger Salpetersäure, Wasser zusetzt, sich gegenseitig nicht eher zersetzen, als bis die Masse +220° erlangt hat, wo dann das zugesetzte Wasser schon wieder abdestillirt ist, mit Ausnahme dessen, welches vom sauren schwefelsauren Kali chemisch zurückgehalten wird, und welches gerade hinreichend ist für die Säure in der Quantität Salpeter, die davon zersetzt werden kann. Wird nun die Hitze vermehrt, so geht die Zersetzung des Salpeters vor sich, allein die Säure wird rothbraun und rauchend, und es entwickelt sich Sauerstoffgas, aus dem Grunde, weil bei der hohen Temperatur, welche zur gegenseitigen Zersetzung der beiden Salze erforderlich ist, auch die wasserhaltige Salpetersäure zersetzt wird. Wird Salpeter mit gerade so viel Schwefelsäure zersetzt, als zur Sättigung des Kali's nöthig ist, so destillirt schon bei einer Temperatur von 150° die Hälfte der Salpetersäure über, und der Rückstand ist alsdann in ein Gemenge von saurem schwefelsauren Kali mit chemisch gebundenem Wasser und Salpeter verwandelt, und nun treten die vorher erwähnten Erscheinungen ein. Wenn man dagegen, wie schon Phillips vorschrieb, die doppelte Menge Schwefelsäure anwendet, d. h. eine solche, die mit dem Kali des Salpeters zweifach schwefelsaures Kali bildet, so geht die Destillation rasch und leicht vor sich, die Temperatur steigt nicht über +125°, und die, schon von Anfang an teigige Masse wird nicht flüssig. Ist der Salpeter rein und trocken, und die Schwefelsäure richtig concentrirt, so erhält man fast farblose Salpetersäure von 1,522 spec. Gewicht bei +12°,5. Diese Säure enthält, nach einem von Mitscherlich besonders darüber angestellten Versuch, 86,17 Procent Salpetersäure,

also 13,83 Procent Wasser, was aber etwas weniger ist als 1 Atom Wasser auf 1 Atom Säure, in welchem Fall der Wassergehalt 14,25 wäre. Wird sie destillirt, so geht zuerst eine Portion noch weniger wasserhaltiger Säure über, deren spec. Gewicht 1,54, und Säuregehalt 88,82 ist; sie ist aber gelb, und das Wasser ist darin durch eine niedrigere Oxydationsstufe vom Stickstoff ersetzt. Der Rückstand in der Retorte hat alsdann 1,521 spec. Gewicht, und ist wasserhaltige Salpetersäure in demselben Sättigungsgrad, der bei anderen Säuren gewöhnlich ist, $=\dot{H}\overset{\because}{N}$. Die Säure von 1,522 spec. Gewicht ist farblos und kocht bei + 86°, wird aber dabei leicht zersetzt und gibt ein gelbes Destillat. Eisen und Zinn werden selbst im Kochen nicht davon aufgelöst, Zink aber heftig davon angegriffen. Wird sie mit concentrirten Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd oder salpetersaurem Kalk vermischt, so verdrängt sie diese Salze aus ihrer Lösung, und schlägt sie in Gestalt krystallinischer Pulver nieder. Dalton gab an, daſs wenn Salpetersäure mit so viel Wasser verdünnt werde, daſs sie ein spec. Gewicht von 1,42 bekommt, ihr Kochpunkt +120° werde, und daſs er niedriger falle, wenn man die Säure entweder darüber oder nicht ganz so weit verdünne. Mitscherlich findet dagegen, daſs die Säure bei 1,40 spec. Gewicht den höchsten Kochpunkt hat, der dann zwischen 120,5 und 121 fällt. Diese Säure, die 44 Procent Wasser enthält, destillirt ganz unverändert über. Sie besteht aus 4 At. Wasser und 1 At. Säure. Um bei der Destillation der Salpetersäure die gröſste Ausbeute zu bekommen, sucht man diese Verbindung hervorzubringen; man erhält sie, wenn man 100 Th. reinen Salpeter, 96,8 Th. concentrirte Schwefelsäure und 40,5 Th. Wasser zu-

Digitized by Google

sammen destillirt (die genaue Menge ist unsicher in Betracht des zuweilen unsichern Wassergehalts der Schwefelsäure). Wenn sich rothe Dämpfe zeigen, ist die Destillation beendigt, und in der Retorte ist die Temperatur auf 132° gestiegen.

Schwefelsaure salpetrige Säure.

Gaultier de Claubry *) hat die krystallisirte Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure untersucht, deren Analyse durch Henry im Jahresb. 1828, p. 115., angeführt wurde. Man hielt sich in Paris nicht für völlig überzeugt, dafs sie salpetrige Säure enthalte; einige Chemiker hielten sie für eine Verbindung von Stickoxydgas und Schwefelsäure, andere vermutheten, sie könne aus einer Verbindung von Schwefelsäure mit Salpetersäure und salpetriger Säure bestehen.

Nach Gaultier de Claubry erhält man die krystallisirte Verbindung in Menge, wenn man in die rauchende rothe Salpetersäure schwefligsaures Gas leitet, wobei sich eine Portion Stickgas entwikkelt. Er analysirte dieselbe auf eine ganz ingeniöse Weise. Eine bestimmte Menge der Verbindung legte er auf den Boden einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, schüttete Baryumsuperoxyd darauf und gofs Wasser hinzu; hierdurch entstand schwefelsaurer und salpetersaurer Baryt, da der frei gewordene Sauerstoff mehr als hinreichend war, die salpetrige Säure in Salpetersäure zu verwandeln. Es war nun leicht, diese Salze zu trennen und ihre Menge zu bestimmen. Zur Bestimmung des Wassergehalts erhitzte er die Krystalle der Doppelsäure mit reiner Talkerde, und leitete dabei Sauerstoffgas darüber, während das sich abscheidende Wasser in Chlor-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 224.

Digitized by Google

calcium aufgefangen wurde. Das Resultat der Analyse war folgendes:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Schwefelsäure	65,59	5	64,08
Salpetrige Säure	23,83	2	24,42
Wasser	10,45	4	11,50

Wiewohl die analytische Methode ganz gut ausgedacht ist, so würde doch Alles dieſs noch kein entscheidender Beweis sein, daſs die Säure nur Schwefelsäure und salpetrige Säure enthält, wenn nach dem, was schon vorher darüber bekannt war, gültige Gründe zum Zweifel vorhanden wären. Auch aus den relativen Quantitäten zwischen den Bestandtheilen geht keine wahrscheinlichere Verbindungsweise hervor, als die, welche aus Henry's Analyse folgt, nach der $\dddot{S}^5\dddot{\bar{N}}+5\dot{H}$ gefunden wurde. Die einzige wahrscheinliche Formel, die aus der angeführten Analyse zu entnehmen ist, wäre $\dddot{\bar{N}}^2\dddot{S}+4\dot{H}\dddot{S}$. Es möchte also wohl am besten sein, die Zusammensetzung dieses Körpers vorläufig für noch nicht definitiv ausgemacht zu halten.

Entdeckung kleiner Mengen Phosphorsäure vor dem Löthrohr.

Nach Erdmann *) gibt folgende Methode, die Phosphorsäure vor'm Löthrohr zu entdecken, noch da deutliche Reaction, wo die Reduction mit Eisen und Borsäure fehlgeschlagen ist. Die Probe wird zu Pulver gerieben, je feiner, je besser. Das umgebogene Ende eines Platindraths wird zuerst in Schwefelsäure und dann in das Pulver getaucht, welches nun im Dunkeln vor der Spitze der Löthrohrflamme erhitzt wird, durch deren erste Einwirkung eine grüngefärbte Flamme hinter der Probe hervorgebracht wird. Geschieht dieſs nicht, so schmilzt man die Probe auf dem Drath fest, taucht sie noch-

*) Jahrb. der Chim. u. Ph. 1830. 70.

mals in Schwefelsäure und erhitzt auf gleiche Weise, wo dann die grüne Farbe sicher zum Vorschein kommt, wenn die Probe Phosphorsäure enthielt. Enthält sie nur wenig davon, so muſs der Versuch nothwendig im Dunkeln gemacht werden, weil die Farbe, wenn sie schwach ist, beim Tageslicht nicht bemerkt wird. Dadurch kann jedoch ein Irrthum entstehen, daſs die Probe Borsäure enthält; alsdann aber wird die grüne Färbung stärker durch Turner's Fluſs (Fluſsspath und saures schwefelsaures Kali), der nicht auf phosphorsaure Verbindungen einwirkt.

Oxychlorsäure und Chlorsäure.

Ueber die Chlorsäure und Oxychlorsäure sind von Serullas einige Untersuchungen angestellt worden *). Derselbe fand, daſs die aus chlorsaurem Baryt durch Schwefelsäure abgeschiedene Chlorsäure von derselben Beschaffenheit ist, wie die aus chlorsaurem Kali vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure erhaltene, daſs also die von Davy angenommene Verbindung von Chlorsäure und Schwefelsäure nicht existirt. Hierüber äuſsert jedoch Serullas nur, daſs die nach beiden Methoden dargestellte Säure identisch sei, ohne daſs er die Thatsachen angibt, durch welche er Davy's auf Versuche gestützte Angabe fehlerhaft gefunden hat. Aber es ist nicht zu vermuthen, daſs Davy so leicht zu Werke gegangen sei, daſs seine Angaben ganz ohne Grund wären, und daher ist seine Angabe nicht eher für unrichtig zu erklären, als bis man beweisen wird, auf welche Weise er sich geirrt hat. Serullas fand ferner, daſs bei der Destillation von Chlorsäure zuerst Wasser übergeht, und alsdann, wenn die Säure einen höheren Concentrationsgrad erlangt hat, Chlorgas und Sauerstoffgas, worauf in der Retorte eine dicke Flüs-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 270.

sigkeit bleibt, die bei verstärkter Hitze wie Schwefelsäure unverändert überdestillirt. Diese Flüssigkeit ist nun Oxychlorsäure, die auf diese Weise ganz leicht in Menge, und ohne die gefährlichen Detonationen, wie sie bei der Bereitung nach Stadion's Methode oft statt finden, erhalten werden kann. Die destillirte Säure ist zuweilen anfangs schwach rosenfarbig, wahrscheinlich von etwas Mangansuperchlorid, nach dessen baldiger Abdunstung sie farblos wird. Diese Säure wird nun weder von Chlorwasserstoffsäure, noch von Alkohol zersetzt. — Es ist bekannt, daſs Stadion aus seinen Versuchen den Schluſs zog, daſs diese Säure aus 2 At. Chlor und 7 At. Sauerstoff bestehe; er berechnete dieſs daraus, daſs 100 oxychlorsaures Kali beim Glühen 44 p. C. Sauerstoff verloren. Enthielte die Säure 7 Atome Sauerstoff, so würde das Salz 46 p. C. an Gewicht verlieren. Dieſs veranlaſste mich, in meinem Lehrbuch der Chemie die Alternative zu stellen, daſs die Säure aus 2 Atom. Chlor und 6 Atom. Sauerstoff bestehen könne, wobei dann das Salz 43 p. C. verlieren müſste, welcher Zahl sich Stadion's Resultat mehr nähert als der Zahl 46. Serullas fand bei 6 verschiedenen Versuchen $46\frac{1}{4}$ p. C. Verlust, nachdem der verflüchtigte Theil des Salzes besonders aufgesammelt worden war, und in Folge dieses Resultats besteht diese Säure aus 2 Atom. Chlor und 7 Atom. Sauerstoff. Ganz dasselbe Resultat hat mir auch Mitscherlich, in Folge seiner Versuche, schon 1829 mitgetheilt, so daſs Stadion's Ansicht von der Zusammensetzung dieser Säure als hinlänglich bestätigt zu betrachten ist.

Jodsäure.

Serullas *) hat auch über die Jodsäure Un-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 127. 216. u. XLV. 63.

tersuchungen angestellt und zeigt, daſs sie auf mehrfache Weise rein erhalten werden könne. Bekanntlich stellte man sie früher nur dadurch dar, daſs man Jod der Einwirkung von Chloroxydgas aussetzte, was eine kostbare und wenig Ausbeute gebende Methode war. Serullas fand, daſs sie mit Hülfe stärkerer Säuren aus jodsaurem Natron erhalten werden kann, nicht aber aus jodsaurem Kali, welches dabei nur saure Salze bildet. Das jodsaure Natron wurde zuerst mit im Ueberschuſs zugesetzter Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt und, nach Abscheidung des Kieselfluornatriums, die Jodsäure durch Abdampfung erhalten. Später fand er aber, daſs man nur nöthig habe, eine Lösung von 1 Atom jodsaurem Natron mit 2 At. concentrirter Schwefelsäure durch 12 bis 15 Min. langes Kochen zu zersetzen, die Flüssigkeit dann abzudampfen, und nach einer gewissen Concentration an einer 20° bis 25° warmen Stelle stehen zu lassen, wobei sich eine krystallinische Masse absetzt, die man mit ganz wenigem Wasser abwäscht, und dann auf Löschpapier trocken werden läſst. Dieſs ist Jodsäure, die man krystallisirt erhalten kann, wenn man sie in Wasser auflöst, dem man entweder Schwefelsäure oder Salpetersäure beimischt, und diese Auflösung dann an einer warmen Stelle sich concentriren läſst. Die Jodsäure krystallisirt dabei in dem Maaſse heraus, als sich die zugesetzte Säure concentrirt und eine Mutterlauge bildet, worin die Jodsäure wenig löslich ist. Sie schieſst zwar auch aus einer bloſsen Lösung in Wasser an, allein um sie in regelmäſsigen Krystallen zu bekommen, muſs man die concentrirte saure Flüssigkeit abgieſsen, ehe sie über den Krystallen eintrocknet. Endlich kann man auch die Jodsäure erhalten, wenn man Chlorjod mit so

viel Chlor sättigt, daſs es fest wird, dasselbe zu Pulver reibt, und mit Aether oder wasserfreiem Alkohol vermischt, der etwas unverändertes Chlorjod und Chlorwasserstoffsäure auflöst, und Jodsäure in Gestalt eines weiſsen Pulvers zurückläſst. Die krystallisirte Jodsäure bildet sechsseitige Blätter, ist im Wasser sehr leicht löslich, ohne doch an der Luft zu zerfliesſen, ist schwer löslich in Alkohol, so daſs sie aus ihrer Auflösung davon gefällt wird, und besitzt einen eigenen, etwas jodartigen Geruch, der sich besonders beim Oeffnen der Flaschen, worin man sie aufbewahrt, zu erkennen gibt. Serullas hat nicht gefunden, daſs ihre Auflösung Gold angreift, und die Verbindungen, die sie, wie Davy zu finden glaubte, mit anderen Säuren eingehen soll, hält Serullas für einen Irrthum, aus dem Umstand entstanden, daſs andere Säuren die Jodsäure aus ihrer concentrirten Auflösung niederschlagen, aber in allen diesen Fällen ohne mit der fällenden Säure chemisch verbunden zu sein. Indessen möchte doch des berühmten Davy's Angabe nicht so ohne weitere Prüfung als unrichtig zu verwerfen sein, zumal da er bei diesen Doppelsäuren einige Eigenthümlichkeiten fand, die der reinen Jodsäure nicht angehören.

Chloroxalsäure.

Dumas *) hat eine Verbindung von Oxalsäure mit Chlorwasserstoffsäure entdeckt, die er *Chloroxalsäure* nennt. Sie entsteht, wenn concentrirte Essigsäure in einer Atmosphäre von Chlorgas einige Stunden lang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird. Um sie rein zu bekommen, muſs das Gas im Ueberschuſs vorhanden sein. Auf ein Litre (35 Dec. C. Z.) trocknes Chlorgas darf man höchstens 0,9

---

*) Journal de Chimie med. VI. 659.

vollkommen concentrirte Essigsäure nehmen. Zu Ende des Versuchs bekleidet die Chloroxalsäure in breiten Blättern die innere Seite und den Boden des Gefäſses. Vermittelst getrockneter atmosphärischer Luft treibt man alsdann die Gase aus der Flasche aus. Diese bestehen aus Chlorgas und gebildetem Salzsäuregas. Die Krystalle in der Flasche löst man hierauf in Wasser auf und dunstet im luftleeren Raum ab, in welchen man Schwefelsäure und ein Gefäſs mit ungelöschtem Kalk gestellt hat. Nach dem Abdampfen erhält man die Chloroxalsäure in Krystallen, die jedoch nicht selten auch Oxalsäure enthalten, von der sie befreit werden, wenn man die Masse sogleich bei einer Temperatur von + 50°, wobei die Oxalsäure nicht flüssig wird, schmilzt und den geschmolzenen Theil abgieſst; die erstarrte Säure wird alsdann, will man sie regelmäſsig krystallisirt haben, von Neuem aufgelöst und im Vacuum abgedampft. — Diese Säure ist farblos und geruchlos, hat aber einen brennenden, gerade nicht sauren Geschmack, und färbt, wie die flüchtigen fetten Säuren, die Zunge weiſs, worauf sie einen aromatischen, etwas bittern Geschmack hinterläſst. Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln von 80° und 100°. Sie schmilzt zwischen + 44° und 45°. Bei + 44° erstarrt sie nach dem Schmelzen, und krystallisirt dabei, wenn es langsam geschieht, in groſsen Rhomben. Im luftleeren Raum kocht sie bei + 200° und verflüchtigt sich ohne Zersetzung, wobei sich auf die innere Seite des Gefäſses ihr Dampf als ein glänzender Reif krystallisirt absetzt. In der Luft kocht sie ungefähr bei + 300° und zersetzt sich dabei theilweise, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure und Zurücklassung von Kohle. In Wasser ist sie äuſserst leicht löslich und zerflieſst sehr

Digitized by Google

in der Luft. Ihre wäſsrige Lösung röthet stark das Lackmuspapier. Auch in Aether ist sie leicht löslich, der sie durch Schütteln aus ihrer wäſsrigen Lösung aufnimmt. Nach Dumas ist ihre Zusammensetzung folgende:

Kohlenstoff	16,6	Atome	2
Wasserstoff	1,4	—	2
Chlor	48,8	—	2
Sauerstoff	33,2	—	3

Dieſs könnte durch $HCl + \dddot{C}$ ausgedrückt werden. Diese Säure bildet eigene Salze. Dumas hat einige davon untersucht und gibt von ihnen an, daſs sie sehr leichtlöslich seien, daſs sie übrigens hinsichtlich ihrer besonderen Eigenschaften die Aufmerksamkeit der französischen Akademie der Wissenschaften, in welcher dieser Gegenstand vorgetragen wurde, nicht verdienten. Was in solchen Fällen die Aufmerksamkeit interessirt, ist, sonderbar genug, eben so verschieden, wie der Geschmack verschiedener Personen. Für mich z. B. würde die Kenntniſs der Zusammensetzung dieser Salze, d. h. der Sättigungscapacität dieser Säure, so wie ihr Verhalten bei der trocknen Destillation, nicht allein von gröſserer Wichtigkeit als die Kenntniſs ihrer Löslichkeit in Wasser gewesen sein, sondern mir scheint auch, so lange diese Umstände nicht bekannt sind, einer der wichtigsten Punkte in der Geschichte dieser Säure noch zu fehlen.

Cyansäure u. Cyanursäure.

Liebig und Wöhler *) haben eine Untersuchung über die Säuren des Cyans mitgetheilt, welche, in Betracht der Schwierigkeit der Arbeit und der unerwarteten Beschaffenheit der Resultate, so wie der Klarheit, die sie über einen vorher so ver-

*) Poggendorff's Annal. XX. 369.

wickelt gewesenen Gegenstand verbreitet, mit Recht als die wichtigste Arbeit zu betrachten ist, deren ich in diesem Jahresberichte zu erwähnen habe. Es ist bekannt, daſs Wöhler von seiner Seite eine Säure entdeckt hat, die von ihm zuerst Cyansäure genannt worden, späterhin aber den Nahmen cyanige Säure bekommen hat, und daſs Liebig auf der anderen Seite die Knallsäure entdeckt hat, die eine isomerische Modification der ersteren ist. Ferner ist es bekannt, daſs Serullas eine andre Säure entdeckte, die entsteht, wenn man Chlorcyan mit Wasser kocht, und welche, nach seiner Analyse, aus Cyan und doppelt so viel Sauerstoff, als die Wöhlersche enthält, zusammengesetzt ist, was eine Aenderung des Nahmens der letzteren veranlaſste, indem die von Serullas entdeckte Säure den Nahmen Cyansäure bekam. Ferner ist bekanntlich von Wöhler erwiesen worden, daſs diese Säure durch längeres gelindes Erhitzen von krystallisirtem Harnstoff erhalten werden kann, wobei Ammoniak entwickelt wird, und die Cyansäure zurückbleibt, daſs aber, unter der Voraussetzung, daſs die von Prout angegebene Zusammensetzung des Harnstoffs und die Zusammensetzung der Cyansäure, so wie sie Serullas gefunden hat, die richtige sei, diese Zersetzungsweise des Harnstoffs in Ammoniak und Cyansäure nur unter der Bedingung erklärbar sei, daſs dabei zugleich Stickstoff oder Kohlenstoff frei werde, was jedoch nicht der Fall ist (vergl. Jahresb. 1831, p. 82.). Um über diesen Punkt Klarheit zu erlangen, wurde die Untersuchung unternommen, deren Resultate ich nun mittheilen will.

Zuerst wurde der Fehler in der Analyse des Harnstoffs gesucht; allein nach mehreren Wiederholungen derselben, selbst mit gröſseren Mengen von

von Harnstoff, wurde stets dasselbe Resultat erhalten; wie es **Prout** angegeben hat, und welches genau mit 1 Atom cyanigsaurem Ammoniak und 1 At. Wasser übereinstimmt. Bei diesen analytischen Versuchen ergab es sich ferner, daſs der Harnstoff bei seiner Umwandlung in die **Serullas**'sche Cyansäure nichts weiter als Ammoniak (ohne Kohlensäure), ein geringes Sublimat von cyanigsaurem Ammoniak (das noch nicht Harnstoff ist) und Cyansäure gibt. Die Existenz von cyanigsaurem Ammoniak, in der Eigenschaft von Salz, war vorher nicht bekannt gewesen, allein es ergab sich nun, daſs dieses Salz wirklich existirt, daſs es aus seinen Bestandtheilen gebildet wird, und sich sowohl in fester Form, wenn es durch Sublimation gebildet wird, als auch in Auflösung unverändert erhält, so lange diese letztere nicht in der Wärme abgedampft wird, in welchem Fall sich die Bestandtheile allmählig zu Harnstoff umsetzen, ohne daſs übrigens etwas abgeschieden wird. So lange noch etwas vom Salze übrig ist, entwickelt Kali Ammoniak daraus, was nicht mehr geschieht, sobald die Umwandlung vollständig vor sich gegangen ist. Daſs dieser Umstand nicht sogleich bei der künstlichen Bildung des Harnstoffs entdeckt wurde, hatte darin seinen Grund, daſs man den verändernden Einfluſs, den hierbei das Abdampfen hatte, nicht voraussah. — Als sich der Fehler nicht in der Zusammensetzung des Harnstoffs fand, wurde er in der Cyansäure gesucht; anfangs vergebens, so lange man, auf **Serullas's** Analyse vertrauend, in der Säure keinen Wasserstoff vermuthete; indessen wurde doch bald bemerkt, daſs bei Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd mehr Wasser erhalten wurde, als der bloſsen Feuchtigkeit in den angewandten Materialien zugeschrieben werden konnte, und als die Menge

dieses Wassers bestimmt wurde, ergab es sich, daſs die Säure aus einer gleichen Anzahl Atome Cyan, Wasserstoff und Sauerstoff bestand. Die Analyse der Salze dieser Säure erwies ferner, daſs dieselbe 3 mal den Sauerstoff der Basis enthält, woraus also folgende Zusammensetzung abzuleiten ist:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Cyan	60,496	3	60,825
Wasserstoff	2,390	3	2,301
Sauerstoff	37,114	3	36,874

Das Atomgew. der Säure wird darnach 813,585 und ihre Zusammensetzungsformel $N^3 C^3 H^3 O^3$ *). Hierauf war es nun leicht, den Verlauf bei der Zersetzung des Harnstoffs einzusehen; denn aus 2 Atomen dieser Säure können 3 Atome wasserhaltiger cyaniger Säure gebildet werden, da $2\,N^3 C^3 H^3 O^3 = 3\,N^2 C^2 O + 3\,H$ ist, und da der Harnstoff dieselbe Zusammensetzung wie cyanigsaures Ammoniak mit 1 At. Krystallwasser hat, so ist es folglich klar, daſs wenn das Ammoniak weggeht und das Wasser bei der Säure zurückbleibt, diese die Zusammensetzung bekommen muſs, wie sie die obige Analyse angibt.

Die hier untersuchte Säure ist demnach nicht

*) Diese Zusammensetzungsformel ist auch in so fern von Wichtigkeit, als ein neutrales Salz von dieser Säure nach der Formel $R + N^3 C^3 H^3 O^3$ zusammengesetzt ist, und daraus hervorgeht, daſs beim Stickstoff und Wasserstoff ein Volumen und ein Atom gleich sein müssen, weil, wenn es sich so verhielte, wie die englischen Chemiker ohne Ausnahme dafür halten, daſs ein Atom von jedem dieser Elemente gleich sei mit 2 Volumen, diese Säure $1\frac{1}{2}$ Atom von jedem derselben enthalten würde, und nicht Salze hervorgebracht werden könnten, die nur ein Atom Basis enthielten, wenn diese nicht mehr als ein Atom Sauerstoff enthält; eine Ansicht, die sich freilich advocatorisch vertheidigen lieſse durch Anführung der Formeln für die phosphorsauren und arseniksauren Salze.

Digitized by Google

mehr das, für was man sie hielt, und kann daher nicht mehr den Nahmen Cyansäure behalten; Liebig und Wöhler nennen sie darum *Cyanursäure*, von Cyan, welches als darin enthalten angenommen werden kann, und *ουρος* Urin, da sie so leicht durch Zersetzung sowohl von Harnstoff als Harnsäure zu erhalten ist. Der Nahme *Cyansäure* kommt nun wiederum derjenigen Säure zu, die ihn zuerst erhielt, und der Nahme cyanige Säure fällt, wenigstens vorläufig, aus der Wissenschaft weg. — Es konnte nun die Frage entstehen, ob nicht die Cyanursäure als wasserhaltige Cyansäure zu betrachten sei. Diese Frage beantworten die Verfasser bestimmt mit Nein, da die Cyansäure eine gröſsere Sättigungscapacität habe, so daſs dieselbe Quantität Cyan in beiden Säuren, in den cyansauren Salzen $1\frac{1}{2}$ mal so viel Basis entspreche, als in den cyanursauren. Als ferneren Beweis dagegen führen sie den Umstand an, daſs die Cyanursäure ohne Veränderung von kochender Schwefelsäure aufgelöst wird, und aus dieser Auflösung wieder krystallisirt erhalten werden kann. Als beste Methode, diese Säure rein darzustellen, soll man, nach ihnen, die nach der Zersetzung des Harnstoffs zurückbleibende graue Masse in kochender Schwefelsäure auflösen und so lange tropfenweise Salpetersäure hinzufügen, bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist. Nach dem Erkalten vermischt man sie mit Wasser, wodurch die Cyanursäure als ein blendend weiſses Krystallmehl niedergeschlagen wird. Man erhält sie in schönen groſsen Krystallen, wenn eine kochendheiſs gesättigte Auflösung in Wasser auf einer +60° bis 80° warmen Sandkapelle bis zur Hälfte abgedampft, und dann mit der Kapelle erkalten gelassen wird. Diese Krystalle enthalten 21,56 p. C. Wasser, des-

Digitized by Google

sen Sauerstoff sich zu dem der Säure $=2:3$ verhält, d. h. sie bestehen aus einem Atom wasserhaltiger Säure mit einem Atom Krystallwasser.

Bei der Destillation wird die Cyanursäure unter Erscheinungen zersetzt, die noch vor wenigen Jahren ganz unbegreiflich gewesen wären, und höchst merkwürdige und interessante fernere Beweise für die Existenz isomerischer Verhältnisse darbieten. — Wird die, im Wasserbade von allem Krystallwasser wohl befreite Säure in einer, mit einer Vorlage versehenen, kleinen Retorte bei allmählig bis zum Glühen gesteigerter Hitze destillirt, und dabei die Vorlage in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz abgekühlt erhalten, so destillirt die Säure in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit über, die von ein wenig einer weiſsen Substanz schwach getrübt ist.

Das Destillat ist nicht mehr Cyanursäure, sondern wasserhaltige Cyansäure, dadurch entstanden, daſs sich aus 2 Atomen Cyanursäure 3 Atome wasserhaltiger Cyansäure gebildet haben. Als Beweis, daſs das Destillat wasserhaltige Cyansäure sei, dient auch der Umstand, daſs man ganz dasselbe Liquidum erhält, wenn man cyansaures Silberoxyd in einem Strome von trocknem Salzsäuregas gelinde erwärmt. Die wasserhaltige Cyansäure hat folgende Eigenschaften: sie ist farblos, dünnflüssig, von durchdringend saurem Geruch, nicht unähnlich der Essigsäure; sie ist sehr flüchtig, verdunstet leicht in anderen Gasen, aus denen sie dann nur schwierig zu condensiren ist; ihr Dampf röthet stark feuchtes Lackmuspapier, reizt die Augen sogleich zum Thränen, und erregt an den Händen ein beiſsendes Gefühl. Der geringste Tropfen davon auf die Haut gebracht, erzeugt unter heftigen Schmerzen augenblicklich eine

Digitized by Google

weiſse Blase. Ihr Gas ist nicht entzündlich. Diese Säure hat nur sehr geringe Beständigkeit. Läſst man sie in dem mit Eis abgekühlten und wohl verschlossenen Gefäſs stehen, so findet man sie nach Verlauf einer Stunde zu einer schneeweiſsen, trocknen, harten, dichten und da, wo sie das Glas berührte, emailartigen Masse erstarrt, ohne daſs sich dabei ein gasförmiger Stoff entwickelt hätte, und ohne daſs diese Substanz sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von mehreren auswiese. Diese Erscheinung ist eine unter den Augen vor sich gehende isomerische Veränderung, wobei die wasserhaltige Säure, ohne etwas abzugeben oder aufzunehmen, sich in diesen Körper verwandelt. Bei diesem isomerischen Uebergang wird Wärme entwickelt, die vom Eis beständig gebunden wird; läſst man aber das Gefäſs mit der flüssigen Säure in der Luft stehen, so trübt sie sich nach wenigen Augenblicken, indem sie in beständig zunehmender Menge die weiſse Substanz absetzt, erwärmt sich dabei, und es entstehen in ihr dicht auf einander folgende Explosionen, wodurch die Masse umhergeworfen wird, indem sich nähmlich auf ungleichen Punkten in derselben der weiſse Körper mit solcher Schnelligkeit bildet, daſs die dadurch enwickelte Wärme die noch unveränderten Antheile Säure augenblicklich in Dampfform verwandelt und dadurch die Explosionen verursacht; schon nach 5 Minuten ist die Metamorphose beendigt. Diese Explosionen finden auch in verschlossenen Gefäſsen statt, nach deren Oeffnung man nachher keinen permanent gasförmigen Körper entwikkelt findet. Auſserdem führen Liebig und Wöhler noch mehrere Versuche an, die ebenfalls beweisen, daſs die Metamorphose ohne alle Gasent-

Digitized by Google

wickelung, oder im Allgemeinen ohne alle Veränderung in den relativen Quantitäten der Bestandtheile vor sich geht.

Von Wasser wurde der Dampf der wasserhaltigen Cyansäure sogleich in Menge absorbirt. Schon nach wenigen Minuten fing die Flüssigkeit an, sich zu erwärmen, und entwickelte Kohlensäuregas, so daſs sie zuletzt völlig aufbrauste; im ersten Augenblick war sie sauer, wurde aber bald alkalisch, und es ging darin die Umwandlung in Ammoniak und Kohlensäure vor sich, von der wir schon wuſsten, daſs sie diese Säure mit Wasser erleidet. Das entstehende Aufbrausen rührte davon her, daſs, nachdem sich kohlensaures Ammoniak gebildet hatte, ein Theil dieses Ammoniaks von neu hinzukommender Cyansäure gesättigt, und dabei die Kohlensäure ausgetrieben wurde. Beim Verdunsten der Flüssigkeit blieb eine weiſse Masse zurück, die aus in Harnstoff verwandeltem cyansauren Ammoniak und dem oben beschriebenen unlöslichen weiſsen Körper bestand. Wurde dagegen Cyansäure in Eis condensirt, in einem mit Eis umgebenen Gefäſse, so schmolz das Eis und verwandelte sich in eine Lösung von Cyansäure in Wasser; sobald die Temperatur derselben aber über 0° zu steigen anfing, traten die eben angegebenen Zersetzungs-Erscheinungen ein, indem sich die Flüssigkeit ebenfalls durch Absetzung des weiſsen Körpers trübte.

Um die Natur des unlöslichen weiſsen Körpers näher zu bestimmen, wurde derselbe durch Verbrennung analysirt, wodurch es sich ergab, daſs er dieselbe Zusammensetzung wie die Cyanursäure habe. Er ist also eine isomerische Modification dieser letzteren Säure, und sie nennen ihn daher *unlösliche Cyanursäure*. Eigentlich kann er nicht als eine iso-

Digitized by Google

merische Modification der wasserhaltigen Cyansäure betrachtet werden, da diese aus zwei zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung besteht, während dagegen die beiden Cyanursäuren selbst die zusammengesetzten Atome der ersten Ordnung ausmachen. Eben so ist der Harnstoff nicht in der eigentlichen Bedeutung des Wortes eine isomerische Modification von wasserhaltigem cyansauren Ammoniak, welches aus drei zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung besteht, während der Harnstoff selbst nur aus einem solchen gebildet ist; wenigstens ist zu bemerken, daſs dieſs isomerische Verhältnisse anderer Art sind, als zwischen den beiden Phosphorsäuren, den beiden Weinsäuren, und den beiden Cyanursäuren statt finden. Liebig und Wöhler machen in dieser Beziehung darauf aufmerksam, wie wenig richtig es sei, im Allgemeinen die Körper von organischer Zusammensetzung, als stets aus zwei binären Verbindungen zusammengesetzt, und also unbedingt als zusammengesetzte Atome der zweiten Ordnung zu betrachten; denn wenn wir z. B. den Aether als aus $4\,CH + \dot{H}$ zusammengesetzt annehmen, so wäre es wohl möglich, daſs sich künftig einmal aus diesen beiden eine Verbindung hervorbringen lieſse, die eben so wenig Aether wäre, als die wasserhaltige Cyansäure Cyanursäure ist.

Die unlösliche Cyanursäure kann auch dadurch erhalten werden, daſs man cyansaures Kali mit gleichen Theilen krystallisirter Oxalsäure zusammenreibt und gelinde erwärmt. Es entsteht dabei zuerst saures oxalsaures Kali und wasserhaltige Cyansäure, das Gemenge wird breiartig, und stöſst den Geruch nach Cyansäure aus, erhärtet aber bald, und nun zieht Wasser oxalsaures Kali aus und läſst die unlösliche Säure zurück. Diese Entdeckung hatte Lie-

Digitized by Google

big schon einige Zeit vor der gemeinschaftlichen Arbeit gemacht, ohne damals die eigentliche Natur dieser Cyanverbindung einsehen zu können. — Mehr oder weniger entsteht auch stets davon bei der Zersetzung cyansaurer Salze durch andere Säuren. Dieser Körper hat folgende Eigenschaften: In einem Destillationsgefäſse erhitzt, gibt er wasserhaltige Cyansäure. In Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn so, als wäre er noch wasserhaltige Cyansäure, sie entwickelt damit Kohlensäuregas, und nimmt dabei Ammoniak und Wasser auf. Von kaustischem Kali dagegen wird er so aufgelöst, als wäre er gewöhnliche Cyanursäure, und er gibt damit gewöhnliches cyanursaures Kali. (Ueber den Cyanäther siehe weiter unten.)

Sättigungscapacität der Borsäure.

Tünnermann *) hat eine ausführliche Untersuchung über die Sättigungscapacität der Borsäure angestellt, mit Resultaten, die bedeutend von dem abweichen, was wir als ziemlich sicher über das Sättigungsverhältniſs dieser Säure zu wissen glaubten. Diese Versuche bestehen eigentlich in der Analyse der Niederschläge, die durch verschiedene Metall- und Erdsalze mit einer Auflösung von borsaurem Natron erhalten werden, wodurch er Approximationen zu einer Menge von Brüchen, zu $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{12}$ und $\frac{7}{16}$ borsauren Salzen, bekam. Die Resultate dieser Untersuchung gründen sich auf zwei Umstände, daſs nähmlich die borsauren Salze ihre Bestandtheile mit anderen selten geradeauf umtauschen, wovon weiter unten beim borsauren Silberoxyd ein merkwürdiges Beispiel angeführt werden soll, und daſs die Zusammensetzung der Niederschläge wäh-

*) Kastner's Archiv für Chem. u. Meteorol., II. 1.

Digitized by Google

rend des Auswaschens beständig verändert wird, so daſs man nach ungleich lange fortgesetztem Auswaschen auch verschiedene Resultate erhält. Natürlicherweise, wenn man auch das Vermögen hat, seine analytischen Untersuchungen gut anzustellen, und man wendet sie auf solche Fälle an, so hat man doch seine Mühe verloren.

Metalle. Reduction auf nassem Wege in zusammenhängenden Massen.

Wach *) hat eine Untersuchung angestellt über die Fällung der Metalle durch andere auf nassem Wege, in der Absicht, dabei das reducirte in zusammenhängendem und geschmeidigem Zustand zu bekommen, und hat gezeigt, daſs sobald diese Fällung nur hinreichend langsam bewirkt wird, durch die Langsamkeit des Prozesses allein schon dem reducirten Metall diese Form gegeben werden kann. Am besten glückt es, wenn das fällende Metall in einer zum Theil mit Brunnenwasser gefüllten und am unteren Ende mit Blase zugebundenen Glasröhre enthalten ist, und so in die Lösung des zu fällenden Metalles hineingestellt wird. Das auf der Blase ruhende Metall erstreckt seine reducirende Wirkung durch die Blase hindurch, und es entsteht ein electrischer Prozeſs, durch den das aufgelöste Metall auswendig auf der Blase reducirt wird, indem die Säure, worin es aufgelöst war, durch die Blase eindringt und das fällende auflöst, unterdessen die Flüssigkeit in der Röhre in die Höhe steigt. Diese Combination ist zuerst von Fischer entdeckt, und ist späterhin mit Endosmose und Exosmose verwechselt worden. Das reducirte Metall bildet nun eine unebene, meist warzenförmige, aber zusammenhängende Masse, die zuletzt die ganze Oberfläche der Blase bedeckt. Statt der Blase kann man dünne Schei-

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, I. 40.

Digitized by Google

ben von Kork oder Schiefer nehmen, die Reduction geht aber dann langsamer vor sich, als nöthig ist, um das reducirte Metall in zusammenhängender Masse zu bekommen. Auch kann man das fällende Metall in ein Futteral von feuchter Blase einnähen, die dann aber wenigstens dreifach über einander genommen werden muſs, und so in die Lösung des zu fällenden Metalles stellen. Wach stellte seine Versuche mit Kupfer, Antimon, Wismuth, Silber und Platin an; alle diese gaben zusammenhängende, wie geschmolzene Massen. Mit Blei dagegen wollte es nicht glücken.

Electronegative Metalle. Selen.

Auf einer Reise im vergangenen Sommer hatte ich bei dem verdienstvollen Zinken, dem wir die Entdeckung des Selens und Palladiums auf dem Harz zu danken haben, auf der Silberhütte in der Nähe von Mägdesprung, Gelegenheit, die gröſste Masse von Selen zu sehen, die bis jetzt zusammen gebracht war. Auf Veranstaltung von Zinken ist es durch Bennecke aus selenhaltigen Erzen ausgezogen, und beträgt gewiſs mehr als ein Lispfund (20 Pfund) an Gewicht. Es wird für Rechnung des Bergwerks verkauft, und kommt in 3 Zoll langen Stangen, von der Dicke eines Gänsekiels, in den Handel.

Magnus *) gibt für die Abscheidung des Selens aus einem wenig selenhaltigen Schwefel folgende Methode an: Man mengt sehr genau 1 Th. davon mit 8 Th. feingeriebenem Braunstein und erhitzt das Gemenge in einer gläsernen Retorte. Man erhält schweflige Säure, Schwefelmangan und ein Sublimat von Selen, entweder als solches oder zuweilen als selenige Säure, wenn der Braunstein in zu groſsem Ueberschuſs da war. Zuweilen ist es nützlich, das

*) Poggendorff's Annal., XX. 165.

Digitized by Google

schwefligsaure Gas in Wasser zu leiten, indem man dadurch noch etwas reducirtes Selen bekommen kann. Das sublimirte Selen enthält ein wenig Schwefel, dessen Einmischung nicht vorgebeugt werden kann, der sich aber leicht durch etwas Kalihydrat, oder durch Oxydation und nachherige Reduction mit schwefliger Säure entfernen läſst.

Arsenik, Oxydation in Wasser.

Orfila *) hat gezeigt, daſs sich das metallische Arsenik, wenn man es mit Wasser kocht, auf Kosten desselben oxydirt, indem sich arsenige Säure auflöst und ein braunes, pulverförmiges Wasserstoffarsenik abscheidet und in der Flüssigkeit schwimmt. In Folge dieser Erfahrung räth Orfila, bei Reductionsversuchen von Arsenik in gerichtlich-medicinischen Fällen, statt die Probe auf glühende Kohlen zu werfen, um den Geruch davon zu beobachten, dieselbe lieber einige Stunden lang in Wasser zu kochen, um dadurch eine mit Schwefelwasserstoffgas auf arsenige Säure reagirende Flüssigkeit zu bekommen. Dieser Ansicht kann ich nicht beistimmen. Es ist dieſs eine Reaction, die bei solchen Proben gewöhnlich schon statt gefunden hat, ehe man zur Reductionsprobe kommt, und durch deren Trüglichkeit gerade die Reductionsprobe nothwendig wird. Dagegen ist es so einfach und zugleich so entscheidend, die Sublimationsröhre nahe über dem vermutheten Anflug von Arsenik abzuschneiden, über der Flamme einer Spirituslampe gelinde zu erhitzen, und dabei die Nase darüber zu halten; man kann fast sagen, daſs erst dann, wenn sich das Arsenik auf diese Weise durch den Geruch offenbarte, die Probe die juridische Sicherheit habe.

Vermuthete

Saladin **) hat untersucht, ob feste, giftige

*) Journal de Ch. medic., VI. 9.

**) A. a. O. pag. 553.

Flüchtigkeit der arsenigen Säure mit Wasserdämpfen.

Stoffe, wie z. B. arsenige Säure, verschiedene vegetabilische Salzbasen etc., bei der Destillation mit den Wasserdämpfen verflüchtigt werden, und von allen hat er im Destillat Spuren wieder gefunden. Er vermischte 4 Gramm (ungefähr $\frac{1}{4}$ Loth) gepulverte arsenige Säure mit einer Pinte ($\frac{1}{2}$ Quart) Wasser und destillirte fast bis zur Trockne, worauf er in dem Destillat 0,611 Grm. arsenige Säure fand. — Dieser Versuch ist durchaus falsch angegeben, denn schon einige Milligrammen wäre viel gewesen; allein er bestimmte überdem die Menge der arsenigen Säure auf die Weise, daſs er zu dem Destillat kaustisches Kali hinzusetzte, bis zu $\frac{9}{10}$ abdampfte, und dann durch Schwefelwasserstoff fällte. Es ist aber bekannt, daſs arsenigsaures Kali von Schwefelwasserstoff in ein in Wasser lösliches Schwefelsalz umgewandelt wird. Ich würde Saladin's Arbeit in diesem Bericht gar nicht angeführt haben, wenn nicht der Gegenstand an sich von Wichtigkeit wäre. Ich habe alle Ursache, zu vermuthen, daſs bei der Destillation keine arsenige Säure mit den Wasserdämpfen übergehe, und daſs eine Lösung davon, in einem offenen Gefäſse bei Siedhitze abgedampft, wieder dasselbe Gewicht arseniger Säure zurückläſst, wenn man einen durch das Aufspritzen der Tropfen möglichen Verlust vermieden hat. Wird aber die Flüssigkeit in einer Glasretorte destillirt, so möchte selten einer mechanischen Ueberführung vorgebeugt werden können, die in diesem Falle theils durch Spritzen, theils durch Heraufkriegen der Flüssigkeit an dem Glase vor sich geht, wie man so oft zu sehen Gelegenheit hat; um ein völlig reines Destillat zu erhalten, muſs man es fast stets umdestilliren. Bei den Versuchen, die ich vor einiger Zeit über die Natur der Milchsäure anstellte, um zu sehen,

Digitized by Google

wie leicht sie als angebliche Essigsäure überdestillirt, fand ich stets, daſs das Destillat, obgleich mit der äuſsersten Vorsicht destillirt, nicht allein Milchsäure, sondern auch die anderen, sie begleitenden Materien enthielt, die jedoch beim Umdestilliren in der Retorte zurückblieben. (Lehrb. d. Chemie IV., p. 579.) Da sich bei Saladin's Versuchen ein in der angewandten Wassermenge nicht lösliches Pulver fand, so ist daraus leicht zu ersehen, daſs die Destillation nicht ohne starkes Ueberspritzen möglich gewesen ist.

Arsenikwasserstoff.

Soubeiran *) hat eine ganz vortreffliche Arbeit über mehrere Verhältnisse des Arseniks und über die Eigenschaften und Zusammensetzung des Arsenikwasserstoffgases mitgetheilt. Dieses Gas bereitet er auf folgende Weise: Man erhitzt in einer Retorte von Steingut oder Porzellan ein Gemenge von gleichen Theilen granulirtem Zink und metallischem Arsenik, die sich dabei mit einander vereinigen, indem man zuletzt die Hitze bis zum Schmelzen des Gemisches verstärkt hat. Nach dem Zerschlagen der Retorte findet man ein Arsenik-Zink in zusammengeschmolzener Masse, welches beim Uebergieſsen mit Schwefelsäure, die mit ihrem dreifachen Gewichte Wassers verdünnt ist, ein mit Arsenik so vollständig gesättigtes Wasserstoffgas gibt, daſs es ohne Rückstand von einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd absorbirt wird. Das Arsenik-Zink läſst dabei eine mit Arsenik übersättigte Verbindung von Zink und den Metallen, die zufällig in letzterem enthalten waren, zurück. Die Zusammensetzung dieses Gases stimmte mit den Angaben von Dumas überein; es enthält sein 1½faches Volumen Wasser-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 407.

stoffgas und besteht aus AsH^3. Soubeiran fand dabei, daſs alles Arsenikwasserstoffgas, nach welcher der bisherigen Methoden es auch erhalten werde, dieselbe Zusammensetzung hat. Es wird schon bei der Hitze einer Spirituslampe in Wasserstoffgas und sich absetzendes metallisches Arsenik zersetzt. Von Sauerstoffgas wird es zersetzt, und gibt Wasser und Arsenik, oder, wenn der Sauerstoff hinreicht, arsenige Säure. Chlor und Jod zersetzen dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur. Schwefel bildet damit, bei der Temperatur, wobei er schmilzt, Schwefelwasserstoff, unter Abscheidung des Arseniks, welches sich erst später mit Schwefel verbindet. Phosphor verhält sich auf ähnliche Weise, Wasser absorbirt davon $\frac{1}{5}$ seines Volumens, und fällt alsdann Metallsolutionen. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Gas zersetzt. Auf Alkalien und alkalische Erden wirkt es in höherer Temperatur wie das Arsenik allein. Ob die reducirten Metalle in höherer Temperatur zersetzend darauf einwirken, konnte nicht bestimmt werden, da die Zersetzung auch ohne sie schon durch die bloſse Hitze bewirkt wird. Das Gas verändert nicht solche Metall-Auflösungen, deren Metalle das Wasser zersetzen, wie z. B. die Salze von Zinkoxyd, Manganoxydul und Zinnoxydul; in den Lösungen der unedlen Metalle wird Arsenikmetall gefällt, und in denen der edlen nur arsenikfreies Metall reducirt, wobei man in der Flüssigkeit arsenige Säure findet. Zinnoxydsalze werden davon mit braungelber Farbe gefällt.

Bekanntlich scheidet sich bei der Auflösung von Arsenikkalium in Wasser eine dunkelbraune Substanz ab, von der Gay-Lussac und Thénard gezeigt haben, daſs sie eine Verbindung von Arsenik mit Wasserstoff ist. Man schloſs nachher, daſs die

Digitized by Google

eben so gefärbten Niederschläge, die sich bilden, wenn Arsenihwasserstoffgas mit Chlor oder mit lufthaltigem Wasser in Berührung kommt, ebenfalls Arsenikwasserstoff seien; allein Soubeiran hat gezeigt, daſs dieselben, nach gutem Trocknen mit Kupferoxyd erhitzt, keine Spur von Wasser gaben, was dagegen mit der durch Arsenikkalium gebildeten braunen Substanz der Fall war. Bei Anwendung von Arsenik als negativem Leiter einer electrischen Säule konnte Soubeiran bei der Wasserzersetzung nicht den starren Arsenikwasserstoff hervorbringen, wie es Davy, vielleicht mit einer weit gröſseren electrischen Kraft, geglückt war. Auch versuchte er die Zusammensetzung des starren Arsenikwasserstoffs zu bestimmen; da er aber in zu geringer Menge zu erhalten ist, um Resultate für die Waage geben zu können, versuchte Soubeiran das Gasvolum, das von einem Arsenikkalium von bekannter Zusammensetzung erhalten wird, mit dem zu vergleichen, welches nach der Rechnung erhalten werden müſste. Diese Versuche gaben sehr abweichende Resultate, indessen berechtigten doch, wie er glaubt, die analytischen Versuche zu dem Schluſs, daſs die Verbindung AsH^2 sei. Dieses Resultat dürfte jedoch nicht richtig sein. Es wäre dieſs dann eine gleiche Zusammensetzung, wie das Phosphorwasserstoffgas hat, welches durch Erhitzen von unterphosphoriger Säure erhalten wird, welches, wenn H. Rose's Versuche über seine Zusammensetzung ein richtiges Resultat gegeben haben, PH^2 ist, was indessen, in Betracht der damit streitigen Resultate von Dumas und Buff, vorläufig noch als eine nicht definitiv entschiedene Materie zu betrachten ist. Inzwischen haben wir gesehen, daſs Magnus erwiesen hat (p. 51.), daſs auch der Phosphor, gleich dem Arsenik,

Digitized by Google

eine starre Verbindung mit Wasserstoff eingeht, von der zu vermuthen ist, daſs sie eine mit der Arsenik-Verbindung analoge Zusammensetzung habe.

Wirkung des Arseniks auf Alkalien bei höherer Temperatur.

In derselben Abhandlung hat Soubeiran die gegenseitige Einwirkung von Arsenik und Alkali bei höherer Temperatur beschrieben, was auch schon der Gegenstand von Untersuchungen von Gehlen und Gay-Lussac gewesen ist. Die Resultate von Soubeiran's Versuchen bringen diese Verhältnisse mit dem, was wir schon früher wuſsten, in besseren Einklang. Wird Arsenik mit geschmolzenem und mit wasserhaltigem Kalihydrat erhitzt, so bildet sich theils arsenigsaures Kali, indem Wasser zersetzt wird, und theils arsenikfreies Wasserstoffgas, wie Gehlen fand. Die Masse ist, wenn die Gasentwickelung aufhört, braun, und das Braune ist Arsenikkalium, welches beim Aufgieſsen von Wasser eine Entwikkelung von Arsenikwasserstoff veranlaſst. Die Zersetzung hat demnach einem Theil nach darin bestanden, daſs das Arsenik, gleich Schwefel, Chlor u. a., arsenigsaures Kali und Arsenikkalium gebildet hat. Wenn man, nach aufgehörter Wasserstoffgas-Entwickelung, die Masse bis zum vollen Glühen erhitzt, so geht die Zersetzung auf letztere Weise noch weiter, das arsenigsaure Kali verwandelt sich in arseniksaures, und es wird Arsenik theils frei und sublimirt, theils wirkt er auf unzersetztes Kali und bildet arseniksaures Kali und Arsenikkalium. Indessen fängt die Zersetzung des arsenigsauren Salzes nicht eher als bei anfangender Glühhitze an. Mit Natronhydrat ist die Einwirkung weit schwächer, und es bildet sich weniger Arseniknatrium. Mit den alkalischen Erden ist die Wirkung sehr unvollständig, selbst wenn man über sie in glühendem Zustand gasförmiges Arsenik leitet. Man erhält nur arsenigsau-

Digitized by Google

saures Salz, und die Masse ist von einer gewissen Menge Arsenik-Verbindung des Erde-Radicals gefärbt, die beim Aufgieſsen von Wasser nur sehr wenig Arsenikwasserstoffgas entwickelt.

Phosphorarsenik.

Landgrebe *) hat das Phosphorarsenik untersucht. Es wurde erhalten durch Erhitzen von Phosphor mit feingeriebenem Arsenik in einem Glaskolben, wobei sich die Verbindung in dunkelbraunen, matt metallisch glänzenden Tropfen sublimirte. Wiewohl etwas weich, lieſs sie sich doch pulvern und gab ein schwarzes Pulver. In offner Luft erhielt sie sich unverändert, aber beim Erhitzen entzündete sie sich leicht. Er fand sie aus 86 Th. Arsenik und 14 Th. Phosphor zusammengesetzt, was keiner bestimmt proportionirten Verbindung entspricht.

***Vanadium*, ein neues Metall.**

In dem Eisen, welches aus den Erzen vom Taberg in Småland gewonnen wird, hat Sefström ein neues Metall aufgefunden, von ihm *Vanadin* (lateinisch *Vanadium*) genannt, nach Vanadis, einem Beinahmen der gothischen Göttin Freya. Nach Rinman (dem Sohn) kann man leicht finden, ob ein Stabeisen kaltbrüchig ist, wenn man auf die blanke Oberfläche desselben einen Kreis mit Talg zeichnet, und innerhalb desselben verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure schüttet. Bleibt dabei das Eisen unter der Flüssigkeit nicht klar, sondern bedeckt sich mit einem dunklen Pulver (Phosphoreisen), so ist das Eisen kaltbrüchig. Als Sefström diese Probe auf Stabeisen aus Taberger Erzen anwandte, welches allgemein als das weichste aller schwedischen Stabeisensorten bekannt ist, traf dennoch die Rinman'sche Probe ganz so wie bei einem kaltbrüchi-

*) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. III. 184.

Digitized by Google

gen Eisen zu. Bei den hierauf angestellten Versuchen, um auszumitteln, was für eine fremde Substanz ein solches Verhalten verursachen könne, zeigten sich Erscheinungen, die nicht wohl mit dem übereinstimmten, was von den bis dahin bekannten Körpern zu erwarten war; sie veranlaſsten eine erweitertere Untersuchung, aus welcher hervorging, daſs dieses Eisen einen früher nicht bekannt gewesenen metallischen Körper enthielt. Die Menge davon in jenem Stabeisen war indessen so gering, daſs durch Auflösung mehrerer Pfunde Eisen kaum 1 Decigramm von dem neuen Körper erhalten wurde; Sefström beschloſs daher, denselben in der Frischschlacke zu suchen, welche beim Frischen des vanadinhaltigen Roheisens erhalten wird, und auf diese Weise glückte es, dieses Metall in einer zu Untersuchungen hinlänglichen Menge darzustellen.

Die gepulverte Schlacke wird mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron gebrannt, wodurch das Vanadin in eine Säure verwandelt wird, und nun mit der übrigen Salzmasse mittelst Wassers von den unlöslichen Theilen der Schlacke geschieden werden kann. Beim genauen Sättigen der alkalischen Flüssigkeit mit Salpetersäure fällt Kieselerde und Thonerde nieder, beide in Verbindung mit einer kleinen Menge Vanadinsäure, die durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium ausziehbar ist; der gröſste Theil aber bleibt in Auflösung, und kann daraus theils durch Blei-, theils durch Baryt-Salze gefällt werden. Letzteres scheint das sicherste zu sein; nach beendigter Fällung wird noch ein wenig kaustisches Alkali zugesetzt, um die letzten Antheile von vanadinsaurem Baryt, der vielleicht als saures Salz in der Flüssigkeit zurückgehalten sein könnte, abzuscheiden. Der noch nasse vanadinsaure

Baryt wird durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, indem man zuletzt Alkohol zusetzt, um die Vanadinsäure zu Oxyd zu reduciren, welches sicherer aufgelöst bleibt; die Auflösung wird durch diese Reduction schön blau. Das abfiltrirte schwefelsaure Salz wird in Platin zur Trockne abgedampft, und die Schwefelsäure durch Glühen ausgetrieben, bis Vanadinsäure in geschmolznem Zustand zurückbleibt. Dieselbe wird hierauf zu Pulver gerieben, in kohlensaurem Alkali aufgelöst, und aus dieser Auflösung dadurch niedergeschlagen, daſs man Stücke von Salmiak hineinlegt; indem sie sich allmählig auflösen, schlägt sich vanadinsaures Ammoniak in Gestalt eines weiſsen Krystallmehls nieder, welches man in kochendem Wasser auflöst, filtrirt und krystallisiren läſst. Beim Glühen in offner Luft läſst es die Säure rein zurück.

Durch diese Behandlung wird die Vanadinsäure von einer Menge fremder Substanzen, die in dem gefällten vanadinsauren Baryt enthalten waren, getrennt, nähmlich von einer bedeutenden Menge Phosphorsäure, von Thonerde, Zirkonerde, Eisenoxyd. Von Kieselerde wird sie indessen nicht eher vollkommen frei, als nach der Behandlung mit Fluſssäure und Austreibung dieser letzteren mit Schwefelsäure.

Sefström beschränkte seine Arbeit darauf, daſs er die Existenz des neuen Körpers nachwies, ihn aus der Schlacke auszog, von fremden Substanzen reinigte, und dann die Verhältnisse bestimmte, die ihn von allen übrigen characteristisch unterscheiden; diese sind: seine Eigenschaft, als Vanadinoxyd mit Säuren blaue Salze zu geben, und mit Sauerstoff eine eigene Säure zu bilden, die in der Glühhitze ohne Zersetzung schmelzbar, und alsdann rothbraun und krystallinisch ist, mit Salzbasen theils farblose neutrale,

7 *

Digitized by Google

theils rothgelbe, saure Salze gibt, und vor'm Löthrohr sich mit den Flüssen gerade so wie Chrom verhält, aber mit dem characteristischen Unterschied, daſs die grüne Farbe im Boraxglas durch Oxydationsfeuer so fortgeblasen werden kann, daſs eine nur gelbliche oder selbst fast farblose Perle bleibt.

Professor Sefström überlieſs mir eine nicht unbedeutende Menge Vanadinsäure und ihrer Blei- und Barytverbindungen, die von ihm aus der Frischschlacke vom Eisenwerk zu Eckersholm, im Gouvernement Jönköping, erhalten worden waren, mit dem Vorschlag, die Eigenschaften des Vanadins näher bestimmen, und sie mit denen der anderen, ähnlichen Metalle vergleichen zu wollen, da ihm selbst, als Director und Hauptlehrer an der Bergschule zu Fahlun, seine Geschäfte hierzu nicht die hinreichende Zeit und Stimmung gestatteten. Den Anfang dieser Untersuchung hatte ich das Vergnügen in Gesellschaft des Hrn. Sefström zu machen, der indessen bald wieder von seinen Berufsgeschäften nach Fahlun zurückgerufen wurde. Als Resultat dieser Untersuchung werde ich in der Kürze Folgendes hier anführen:

Das Vanadin steht in Hinsicht seiner Eigenschaften zwischen Chrom und Molybdän. Es gehört, wie diese, zu den Metallen, die sich im Kohlentiegel nur so weit reduciren lassen, als das Oxyd in unmittelbarer Berührung mit der Kohle war. Mitten in der Masse wird es nur bis zu seiner ersten Oxydationsstufe reducirt. Dabei schmilzt es nicht in einer Hitze, die durch das einstündige Gebläsefeuer in dem von Sefström construirten achtfachen Gebläseofen hervorgebracht wird, sondern sintert bloſs zusammen. Dagegen ist es, wie das Titan, sehr leicht reducirbar, wenn man Vanadinchlorid mit

Digitized by Google

trocknem Ammoniakgas sättigt und erhitzt, besonders wenn man dabei Ammoniakgas über das Salz leitet, auf die Art, wie ich nachher anführen werde, daſs es Liebig für das Titan angegeben hat. Es ist hierzu keine Glühhitze erforderlich, und das Metall bleibt glänzend, fast silberweiſs zurück, aber spröde, so daſs es zu Pulver gerieben wird, wenn man es poliren will. Es ist luftbeständig, und bekommt nur nach einiger Zeit einen Stich in's Röthliche und matteren Glanz. Man erhält es auch ziemlich leicht reducirt, wenn man gleich groſse Stücke Vanadinsäure und Kalium in einen Platintiegel legt, den Deckel darauf befestigt und erhitzt. Die Detonation dabei ist äuſserst heftig, aber die Reduction vollständig, was mit den niedrigeren, nicht schmelzbaren Oxydationsstufen nicht der Fall ist. Das Vanadin erhält man auf diese Weise in Gestalt eines dunkelgrauen Pulvers, welches man durch Waschen mit Wasser von Kalium, Kali und vanadinsaurem Kali reinigt. Es besteht aus schwach metallglänzenden Flittern, wird durch Druck grau metallglänzend, leitet die Electricität und ist gegen Zink electronegativ, verbrennt beim Erhitzen bloſs verglimmend ohne Flamme zu Oxyd, vereinigt sich aber weder mit Schwefel noch Phosphor, wenn man es in deren Gas bis zum Glühen erhitzt. Es wird nur von Salpetersäure oder Königswasser aufgelöst, und oxydirt sich nicht beim Kochen oder Schmelzen mit Kalihydrat. Von Zink wird das Vanadin nicht reducirt, weder aus alkalischen noch sauren Auflösungsmitteln. Sein Atomgewicht ist 855,84. Sein Symbol kann V werden.

Das Vanadin hat 3 Oxyde; das *erste* ist ein Suboxyd $= \dot{V}$, und wird erhalten, wenn man eines der höheren in Wasserstoffgas glüht, oder wenn man bei Glühhitze die Vanadinsäure auf Kohle schmilzt.

Digitized by Google

Auf die letztere Weise entstanden, ist es dunkelgrau, metallglänzend; in zusammenhängender Masse, so wie man es durch Reduction gröſserer Stücke Vanadinsäure in Wasserstoffgas erhält, ist es schwarz, glänzend und ein so guter Leiter für Electricität, wie ein reducirtes Metall. Gegen Zink ist es weit electronegativer als Kupfer oder Platin. Auf nassem Wege verbindet es sich nicht mit Säuren zu Salzen, und wird nur von Salpetersäure und Königswasser aufgelöst; aber auf Kosten der Luft oxydirt es sich leicht, und färbt Wasser, wenn man es damit übergieſst, nach einiger Zeit zuerst purpurfarben und dann grün.

Das *zweite Oxyd* ist Salzbasis, und seine Zusammensetzung wird durch $\ddot{V}$ ausgedrückt. In trockner Form ist es schwarz, nicht schmelzbar, und in der Luft leicht oxydirbar, sowohl wenn man es glüht, als auch wenn man es feucht darin liegen läſst. Es hat ein grauweiſses Hydrat, welches durch Alkali aus den blauen Vanadinoxyd-Salzen gefällt wird, und sich äuſserst schnell in der Luft oxydirt. Es vereinigt sich sowohl mit Säuren als mit Basen. Seine Salze mit den Säuren, so wie auch die entsprechenden Verbindungen mit Salzbildern sind im wasserfreien Zustand mehrentheils dunkelbraun, und im wasserhaltigen eben so schön und rein blau, wie schwefelsaures Kupferoxyd, bekommen aber durch höhere Oxydation einen Stich in's Grüne oder Grüngelbe. Im Allgemeinen sind sie schwierig krystallisirt zu erhalten. Das schwefelsaure schieſst aus einer syrupdicken Lösung in dunkelblauen rhomboëdrischen Krystallen schwierig an. Ihr Geschmack ist dem der Eisenoxydulsalze sehr ähnlich, süſslich und zusammenziehend. Die Verbindungen des Oxyds mit Salzbasen sind, auch im wasserhaltigen Zustand,

Digitized by Google

braun; die mit den Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber, wie manche schwächere metallsaure Salze, von überschüssig zugesetztem Alkali gefällt. Mit den übrigen Basen bilden sie braune Niederschläge, die sich mit der gröſsten Schnelligkeit in der Luft zu vanadinsauren oxydiren.

Die *dritte Oxydationsstufe* ist die Vanadinsäure, $\dddot{V}$. In Pulverform ist sie gelb, gerade wie Eisenocker, welcher durch Rosten von Eisen unter Wasser entsteht. Sie ist ohne Geschmack, röthet aber stark ein feuchtes Lackmuspapier. Bei anfangendem Glühen schmilzt sie leicht und krystallisirt beim Erkalten, so daſs die langsam erstarrte Masse, die bei dieser Krystallisation so viel Wärme frei werden läſst, daſs sie dabei von Neuem wieder aufglüht, eigentlich nur aus einer Zusammenhäufung von groſsen durch einander verwebt liegenden Krystallen besteht. Sie verpufft nicht mit brennbaren Körpern, wird aber dadurch zu Suboxyd reducirt. In Wasser ist sie sehr schwer löslich; sie schlämmt sich darin wie Thon auf, und setzt sich erst nach mehreren Tagen wieder ab. Die klare Lösung ist blaſs citrongelb, und enthält kein $\frac{1}{1000}$ ihres Gewichts Vanadinsäure. Sie kann aber viel mehr enthalten, wenn sich die Säure darin bis zu einem gewissen Grade reducirt hat; denn sie enthält dann ein saures Salz von vanadinsaurem Vanadinoxyd, welches in Wasser viel leichtlöslicher ist und beim Abdampfen als eine gelbliche krystallinische Masse zurückbleibt, während dagegen die reine Säure einen braunen, nicht krystallinischen Ueberzug hinterläſst. Auch Alkohol löst ein wenig davon auf und färbt sich damit gelb. Mit den Säuren gibt sie, gleich der Molybdänsäure, salzartige Verbindungen; sie sind besonders characteristisch als Doppelsalze mit stär-

Digitized by Google

keren Basen. Diese Salze sind mehr oder weniger schön citrongelb, in Wasser löslich, woraus sie beim Abdampfen mehrentheils in gelben Körnern anschieſsen, und schmecken zusammenziehend, nicht unähnlich den Eisenoxydsalzen. Eine sehr merkwürdige, zu dieser Klasse von Salzen gehörende Verbindung, die aus phosphorsaurer Vanadinsäure und phosphorsaurer Kieselerde mit Krystallwasser besteht, erhält man unter den Arbeiten zur Reinigung der Vanadinsäure, in citrongelben Krystallschuppen, die durch ihren groſsen Glanz die Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Sie bestehen aus 1 At. Phosphorsäure, 1 At. Vanadinsäure, 1 At. Kieselerde und 3 At. Wasser. Dieses Salz kann auch aus seinen Bestandtheilen zusammengesetzt werden. Im Allgemeinen verbindet sich die Vanadinsäure begierig mit der Kieselerde, welche sich, wenn man sie aus ihrer Verbindung mit ersterer abscheidet, in demselben gallertartigen und während des Auswaschens auflöslichen Zustand befindet, wie wenn sie durch Wasser aus Fluorkiesel abgeschieden wird. Ehe ich vermittelst Fluſssäure die Kieselerde aus der Vanadinsäure auszutreiben gelernt hatte, begegnete es mir sehr oft, daſs meine, zur Krystallisation hingestellten vanadinsauren Salze allmählig gelatinirten. Die Vanadinsäure besteht in 100 Theilen aus 74,06 Vanadin und 25,93 Sauerstoff.

Mit den Salzbasen bildet die Vanadinsäure eigenthümliche Salze in mehreren Sättigungsgraden. In den neutalen ist der Sauerstoff der Basis $\frac{1}{3}$ von dem der Säure, und in den leichtlöslichen sauren $\frac{1}{6}$. Diese Salze besitzen keinen von der Säure abhängigen, characteristischen Geschmack. Ihre Farbe ist theils gelb, theils rothgelb, und zuweilen sind sie ganz farblos. Die Färbung dieser Salze bietet meh-

Digitized by Google

rere bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten dar. Die neutralen Salze mit Alkali oder alkalischer Erde zur Basis sind farblos; die zweifach vanadinsauren Salze von denselben Radicalen sind schön rothgelb. Hierbei ist es jedoch nicht bloſs der Sättigungsgrad, welcher die Farbe bestimmt; denn wird ein in Wasser aufgelöstes saures Salz mit kaustischem Kali oder Ammoniak vermischt und umgerührt, so bleibt es gelb. Mit Kali entfärbt es sich nach einiger Zeit, aber nicht mit Ammoniak; erhitzt man es aber bis fast zum Kochen, so wird es bei einer gewissen Temperatur auf einmal farblos. Vermischt man eine Auflösung von Chlorbaryum mit einer Auflösung von neutralem vanadinsauren Ammoniak, so wird das Gemische augenblicklich gelb, es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, und auch die darüberstehende Flüssigkeit ist gelb. Erhitzt man das Gemische bis fast zum Kochen, so wird es auf einmal farblos. Auch geschieht es langsam von selbst, wenn man es 24 Stunden lang stehen läſst. Diese Umstände scheinen also auf isomerischen Verbindungen zu beruhen, von denen die einen gefärbt, die anderen farblos sind. Die neutralen Salze mit Alkali zur Basis sind vorzugsweise in dem ungefärbten, die sauren dagegen in dem gefärbten Verhältniſs, und letzteren fehlt vielleicht auch das Vermögen in das andere überzugehen. Die Salze von schwächeren Basen, z. B. von Thonerde, Beryllerde und Yttererde, sind sowohl im neutralen als zweifach vanadinsauren Zustand gelb, und sind nicht farblos zu erhalten. Die vanadinsauren Salze mit alkalischer Basis sind alle in Wasser löslich und in Alkohol unlöslich. Die neutralen Salze der alkalischen Erden sind schwerlöslich, die sauren dagegen löslich und krystallisirbar. Jedoch ist das neutrale Talkerdesalz löslicher

als das saure. — Mit mehreren Metalloxyden gibt die Vanadinsäure lösliche Salze, z. B. mit Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul, Kupferoxyd und Thorerde. Wie Molybdänsäure, Wolframsäure u. a. hat sie die Eigenschaft, sich mit ihrem eigenen Oxyd zu verbinden, und zwar in mehreren Verhältnissen, welche Verbindungen alle in Wasser löslich sind. Die den basischen Salzen entsprechende ist mit Purpurfarbe, die neutrale, $\ddot{V}\dddot{V}^2$, mit schön dunkelgrüner, die saure $\ddot{V}\dddot{V}^4$ ebenfalls mit einer grünen Farbe in Wasser löslich; ein noch gröſserer Säure-Ueberschuſs gibt orangegelbe und hellgelbe krystallinische Verbindungen. In der Luft oxydiren sie sich alle nach und nach zu Vanadinsäure. — Eine weitere Anführung der Salze, welche das Vanadin als Säure oder Basis bildet, halte ich in diesem Bericht für überflüssig; ich will darum nur noch hinzufügen, daſs es mit den Salzbildern flüssige, der Säure entsprechende, flüchtige, schwach gelbliche Verbindungen bildet, und daſs die dem Oxyd entsprechenden Verbindungen der Art bis jetzt nur auf nassem Wege zu erhalten waren, und, wie die Oxydsalze, mit Wasser blau, und nach dem Eintrocknen braun sind.

Wird Vanadinoxyd in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so entsteht Schwefelvanadin $= \overset{\prime\prime}{V}$, und zwar um so leichter, je höher die Temperatur ist; in diesem Zustand ist es schwarz, in Säuren und Alkalien unlöslich, und beschlägt, wenn es auf Platinblech geröstet wird, dasselbe mit einem schönen, theilweise blauen und purpurfarbenen Anflug. Wird ein Vanadinoxydsalz mit Schwefelwasserstoff behandelt, so wird kein Schwefelvanadin gefällt; vermischt man es aber mit überschüssigem wasserstoffschwefligen Schwefelkalium, so erhält man eine Auflösung von Purpurfarbe, vollkommen so schön und reich, wie

Digitized by Google

die von mangansaurem Kali. Säuren fällen aus dieser Auflösung Schwefelvanadin mit schwarzer Farbe, welches, nachdem es einmal abgeschieden ist, von der Säure nicht aufgelöst oder zersetzt wird, wiewohl die saure Flüssigkeit einen Stich in's Blaue zu behalten pflegt. Dagegen wird es von wasserstoffschwefligen und von freien Schwefelalkalien mit schöner Purpurfarbe aufgelöst. Alkohol schlägt die Verbindung mit dunkelbrauner Farbe nieder. Sie ist ein Schwefelsalz, ein vanadinschwefliges, worin das Schwefelvanadin die Säure ist.

Wenn man eine Auflösung von Vanadinsäure in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas fällt, so erhält man einen braunen Niederschlag, der aber nur ein Gemenge von Vanadinoxyd mit Schwefel ist, woraus Säuren ohne alle Gasentwickelung das Oxyd mit Zurücklassung des Schwefels auflösen. Löst man dagegen die Säure in wasserstoffschwefligem Alkali auf, und zersetzt sie nun durch Säuren, so fällt ein der Vanadinsäure proportionales Schwefelvanadin mit brauner Farbe nieder. Dasselbe verändert sich nicht beim Trocknen und verbindet sich mit Schwefelalkalien zu eigenen Schwefelsalzen, deren Auflösung in Wasser eine schön bierrothe Farbe hat. Alkohol schlägt daraus schön dunkelrothe Verbindungen nieder.

Noch vor Beendigung dieser Versuche war schon ein anderer Fundort vom Vanadin bekannt geworden. Während dieser Arbeit nähmlich theilte ich dem Prof. W ö h l e r in Berlin S e f s t r ö m's Entdeckung und einen Theil der bis dahin ausgemittelten Eigenschaften des neuen Metalles brieflich mit. W ö h l e r schickte mir hierauf eine kleine Probe von einer mineralischen Substanz, die er aus dem für chromsaures Blei ausgegebenen Mineral von Zi-

Digitized by Google

mapan in Mexico ausgezogen, und von der er gefunden habe, daſs sie keinesweges Chrom sei; die kleine Menge, die ihm davon zu Gebot gestanden, und sonstige verhindernde Umstände hätten es ihm unmöglich gemacht zu bestimmen, in wiefern sie mit einem anderen bekannten Körper übereinstimmte; am meisten komme sie mit dem überein, was ich ihm über das Vanadin mitgetheilt habe. Diese Probe war in der That Vanadinoxyd, und da ich in meiner Sammlung das erwähnte Mineral besaſs, so überzeugte ich mich bald, daſs es basisches vanadinsaures Blei war. Taberg in Schweden und Zimapan in Mexico sind also die bis jetzt bekannten Orte, wo Vanadin vorkommt, wiewohl man bis jetzt noch nicht weiſs, in welcher Form und welchen Verbindungen es sich an ersterem Orte findet.

Antimon. Dessen Krystallform.

Marx *) hat die Krystallform des Antimons untersucht; nach ihm ist sie ein Rhomboëder, dessen Winkel denen des Würfels so nahe kommen, daſs man bei flüchtiger Betrachtung der fast microscopischen Krystalle, wie sie gewöhnlich auf dem geschmolzenen Metall erhalten werden können, sie für Würfel halten könnte. Allein sowohl aus den Durchgängen, die man aus gröſseren Antimonstücken schlagen kann, als auch aus den unvollkommenen und mit microscopischen Krystallen bedeckten, oft doppelt dreiseitigen Pyramiden, wie sie in der inneren Höhlung eines Antimonstücks hervorstehen, wenn man nach Erstarrung der äuſseren Masse die noch flüssige innere ausgegossen hat, sieht man deutlich, daſs die Krystalle zu dem rhomboëdrischen System gehören, und folglich von dem allgemeineren Verhältniſs der meisten anderen Metalle abwei-

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. II. 211.

chen, deren Krystalle zu dem regulären System gehören.

Arsenikgehalt im Antimon.

In neuerer Zeit ist man auf den Arsenikgehalt des Schwefelantimons sehr aufmerksam geworden, besonders nachdem Serullas nachgewiesen hatte, daſs diese Verunreinigung in bemerklicher Menge in die medicinischen Antimonpräparate mit übergehe. Derselbe fand, daſs ein solches Antimon, wenn es mit Kalium reducirt oder damit zusammengeschmolzen worden sei, in Wasser ein Wasserstoffgas entwickele, welches unverkennbar nach Arsenikwasserstoff rieche. Elsner *) hat die meisten pharmaceutischen Antimonpräparate einer Prüfung unterworfen, und dabei gefunden, daſs selbst solche, die man nach der von Serullas gegebenen Probe arsenikfrei findet, vor'm Löthrohr im Reductionsfeuer, mit oder ohne kohlensaures Natron, sehr deutlichen Arsenikgeruch geben. Daſs ein Arsenikgehalt in einem Arzneimittel, welches innerlich gegeben wird, sehr bedenklich sein müsse, ist ganz klar, wiewohl von der anderen Seite auch eingeworfen werden könnte, daſs wohl wenig davon zu fürchten sein möchte, da es sich nach einem so langen und allgemeinen Gebrauch dieser Mittel nicht durch irgend eine schädliche Wirkung verrathen habe, sondern nur in Folge der durch die Fortschritte der Wissenschaft vermehrten und erleichterten Entdeckungsmittel entdeckt worden sei. Indessen hat der Tartarus antimonialis schon zuweilen bedenkliche Zufälle verursacht, und es entsteht dabei immer die Frage, ob sie nicht einem Arsenikgehalt zuzuschreiben seien. Serullas glaubte dieses Präparat frei davon. Elsner zeigt, daſs dem nicht so ist, und ich selbst habe

*) Kastner's Archiv für Ch. u. Met., I. 326.

mehrere Male gefunden, daſs das vor'm Löthrohr aus diesem Präparat reducirte Antimon bei starkem Blasen deutlich nach Arsenik roch. Wahrscheinlich glaubte man, das Arsenik werde, da es kein basisches Oxyd bildet, nicht in den Tartarus antimonialis eingehen; allein die Existenz dieses Präparats gründet sich nicht auf das Hinzukommen einer Basis, sondern einer schwachen Säure, daher bilden alle schwächeren Metallsäuren, Borsäure, Galläpfelsäure, Gerbstoff u. a., analoge Verbindungen, und das Antimonoxyd wird daraus nicht von Alkalien, sondern von Säuren niedergeschlagen. Zur Bereitung von Tartarus antimonialis und Kermes, überhaupt der innerlich angewandten Präparate, ein arsenikfreies Antimon zu bekommen, ist demnach eine groſse Sicherheit. Eine solche Methode ist von Duflos *) angegeben worden, welcher die Wegtreibung des Arseniks als Fluorarsenik zu Grunde liegt. Folgendes ist die Vorschrift dazu: 8 Th. Regulus antimonii, so wie er im Handel vorkommt **), werden zu Pulver gerieben und in der Wärme in einer Porzellanschaale mit 12 Th. conc. Schwefelsäure unter beständigem Umrühren behandelt, so lange als sich noch schweflige Säure entwickelt; darauf setzt man, unter groſser Vorsicht, in kleinen Antheilen Wasser hinzu, bis das Ganze in eine grau-

*) Kastner's Archiv für Ch. u. Met., I. 56.

**) Will man sich seinen Regulus selbst bereiten, so gibt dafür Duflos folgende Methode als die vortheilhafteste von allen an: Man schmilzt ein inniges Gemenge von 1 Th. feingeriebenem Schwefelantimon, 1 Th. trocknem kohlensauren Natron und 0,125 Th. Kohlenpulver in einem geräumigen Tiegel, bis die Masse nicht mehr schäumt, sondern ruhig flieſst, worauf man sie ausgieſst. Man erhält so 0,71 Metall. Die Schlacke ist Schwefelnatrium.

Digitized by Google

weiſse, aufgequollene Masse verwandelt ist, welche in eine Schaale von Platin oder in Ermangelung einer solchen, in eine Schaale von Regulus Antimonii gebracht wird, die man sich für beständig zu diesem Endzweck gieſsen läſst. Die Masse wird nun, je nach dem vermutheten Arsenikgehalt, mit 3 bis 6 Th. Schwefelsäure und 1 bis 2 Th. Fluſsspath vermischt, und mit einem Spatel von Platin oder Antimon wohl umgerührt, so lange sich noch der Geruch nach Fluorwasserstoffsäure entwickelt. Die letztere Säure verwandelt hierbei die arsenige Säure in Fluorarsenik, welches flüchtig ist und in Dampfgestalt entweicht. Nach Beendigung dieser Arbeit wird die Masse mit Wasser angerührt, und nach dem Auswaschen der Säure getrocknet. Duflos betrachtet sie als überbasisches schwefelsaures Antimonoxyd. Braucht man reducirtes Antimon, so mengt man sie mit ihrem halben Gewicht Weinstein und schmilzt bei gelinder Wärme in einem bedeckten Tiegel. — Ich halte es für sehr wichtig, daſs mit allem Antimon, welches zur Bereitung von Tartarus antimonialis gebraucht wird, eine solche Reinigung vorgenommen werde. Vielleicht könnte die Operation auf folgende Weise vereinfacht werden: Man bereitet Antimonoxyd nach der Vorschrift der schwedischen Pharmacopöe, indem man vollständig geröstetes Schwefelantimon mit $\frac{1}{20}$ seines Gewichts Schwefelantimon mengt und schmilzt. Das Oxyd wird auf einem Reibstein mit Wasser und $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Fluſsspath fein gerieben, getrocknet und im Platintiegel mit so viel Schwefelsäure vermischt, daſs die Masse einen dünnen Brei bildet; darauf wird der Tiegel gelinde erhitzt, bis alle Fluſssäure verdampft ist, indem man dabei den Tiegel nothwendig so stellen muſs, daſs die Dämpfe vollstän-

Digitized by Google

dig aus dem Laboratorium abgeleitet werden. Da diese Masse kein anderes Wasser als das der Schwefelsäure enthält, so hat man auch keine Zersetzung von Fluorarsenik zu befürchten. Vermittelst eines Platintiegels von gewöhnlicher Gröſse läſst sich auf diese Weise das Material zu groſsen Quantitäten Tartarus antimonialis bereiten, und braucht man noch gröſsere Massen, so vertheilt man sie in einzelne Portionen, so viel als jedesmal der Tiegel auf einmal faſst.

Tellur bildet mit Wasserstoff keine starre Verbindung.

Zu den Versuchen, durch welche Magnus nachgewiesen hat, daſs es keine starre Verbindung zwischen Tellur und Wasserstoff gibt (Jahresb. 1829, pag. 119.), verdient noch folgender hinzugefügt zu werden *). Da es sich gezeigt hatte, daſs sowohl Arsenik als Phosphor die Eigenschaft haben, mit Wasserstoff eine solche starre Verbindung zu bilden, wenn man Arsenikkalium und Phosphorkalium in Wasser auflöst, so machte Magnus Tellurkalium und löste es in Wasser auf; allein hierdurch entstand Nichts, was den Wasserstoffverbindungen des Arseniks und Phosphors entsprach, wodurch sich das Verwandtschafts-Verhältniſs des Tellurs zum Schwefel und Selen noch ferner bestätigt, indem auch diese keine ähnliche Verbindung bilden.

Titan, dessen Reduction.

Rose fand, daſs beim Erhitzen von Chlortitan-Ammoniak ein Theil sublimirt, ein anderer aber reducirt wird, und das Metall mit seiner eigenthümlichen Farbe und glänzend zurückläſst; dieser reducirte Theil macht aber nur eine kleine Menge des im Salz enthaltenen Metalls aus (Jahresb. 1831, p. 153.). Liebig **) hat diese Reductionsmethode so verbessert,

*) Poggendorff's Annal. XVII. 525.

**) Privatim mitgetheilt.

Digitized by Google

sert, daſs man dadurch den ganzen Titangehalt reducirt bekommt. Chlortitan wird in eine, an einer Röhre ausgeblasene Glaskugel gebracht, und dann bis zur Sättigung Ammoniakgas hindurchgeleitet. Alsdann wird die Röhre, nahe an der Kugel, über einer Argand'schen Spirituslampe bis zum Glühen erhitzt, und, indem man zugleich mit einer anderen Lampe die Kugel erhitzt, fortwährend Ammoniakgas hindurchgeleitet. Indem hierbei die verflüchtigte Portion Salz nebst dem überschüssigen Ammoniak durch die erhitzte Stelle der Röhre getrieben wird, wird sie daselbst reducirt und setzt alles Titan ab, so daſs der auf der anderen Seite condensirte Salmiak ganz titanfrei ist. — Diese Methode ist es, deren ich mich zur Reduction des Vanadiums bediente, p. 101.

Gold.
Knallgold.

Dumas *) hat eine Untersuchung über das Knallgold angestellt. Unsere Kenntniſs von der Natur dieses Präparats ist bis jetzt noch nicht so bestimmt, daſs nicht eine erneuerte Untersuchung desselben zu sicherern Resultaten führen könnte. Die Veranlassung zu dieser Untersuchung scheint aus der zweifachen Ansicht über die Zusammensetzung des Knallsilbers, wie sie aus Serullas's Versuchen (Jahresb. 1831, p. 113.) hervorgegangen war, genommen zu sein. — Die Meinungen über die Zusammensetzung des Knallgoldes können, nach Dumas, dreierlei sein. Nach der ersten, längst angenommenen, wird das Knallgold als eine Verbindung von Goldoxyd mit Ammoniak und Wasser betrachtet; nach der zweiten besteht es aus einer Verbindung von Stickstoff-Gold und Wasser, und nach der dritten, welche Dumas eigenthümlich ist, ist es eine

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 167.

Verbindung von Goldstickstoff mit Ammoniak und Wasser, analog zu betrachten der von Gay-Lussac und Thénard entdeckten Verbindung von Kalium, Stickstoff und Wasserstoff, in der, nach seiner Ansicht, Stickstoffkalium wahrscheinlich die Rolle einer Säure in Beziehung auf den Stickstoff-Wasserstoff spiele; (dieses Verhältniſs scheint jedoch, durch Schreib- oder Druckfehler, umgekehrt worden zu sein). Um zu entscheiden, welche von diesen Vermuthungen dem wahren Verhältniſs am nächsten komme, war eine Analyse nothwendig, die er nach der Methode anstellte, wie man organische Körper durch Glühen mit einem Metalloxyd analysirt; nur wählte er hierzu Bleioxyd, statt Kupferoxyd, weil er glaubte, daſs Despretz's Versuche über das Verhalten des im Ammoniakgas erhitzten Kupfers, zu vermuthen berechtigten, es könne Stickstoff-Kupfer entstehen. Auf diese Weise wurde der Stickstoffgehalt des Knallgoldes und das erhaltene Wasser bestimmt, der Goldgehalt aber durch Schmelzen mit Schwefel. Zuerst untersuchte er das aus Chlorgold-Lösung durch Ammoniak gefällte Knallgold, welches Chlor enthält, und fand es folgendermaaſsen zusammengesetzt:

Gold	73,00
Stickstoff	5,00
Ammoniak	6,00
Chlor	4,50
Wasser	11,50

Hieraus berechnet Dumas die Zusammensetzung zu folgender Formel, die ich mit seinen eigenen Zahlen wiedergebe:

$$(Au^4 N^4 + N^4 H^{12}) + (Au^2 Cl^2 + N^4 H^{12}) + 9\dot{H},$$

was in Allem 6 At. Gold, 2 At. Chlor, 9 At. Sauerstoff, 12 At. Stickstoff und 42 Atome Wasserstoff

Digitized by Google

ausmacht, und so nahe mit dem gefundenen Resultat übereinstimmt, daſs die Abweichungen wohl als Beobachtungsfehler zu betrachten sind, den Wassergehalt ausgenommen, der bei der Analyse, wobei der Wasserstoff des Ammoniaks oxydirt und Wasser wurde, bis zu 0,26 vom Gewicht des Knallgoldes ging, statt bis zu 0,22. — In einer Untersuchung von so schwieriger Beschaffenheit, wie diese, nicht zu vollkommen genauen Resultaten zu gelangen, ist verzeihlich; jedem, der es versuchen würde, möchte es wohl nicht besser gehen. Wäre diese Analyse richtig, so könnte nicht geleugnet werden, daſs in Dumas's theoretischer Ansicht eine Wahrscheinlichkeit läge; allein es ist leicht nachzuweisen, daſs die durch verschiedene analytische Versuche zusammengebrachten Resultate nicht richtig mit einander übereinstimmen. Was zuerst im Allgemeinen die Beschaffenheit des analysirten Präparats betrifft, so ist es bekannt, und von Dumas selbst angegeben, daſs das chlorhaltige Knallgold beim Auswaschen zuerst viel, und dann immer weniger Chlorgold, und vielleicht auch Salmiak, verliert, bis es zuletzt fast chlorfrei geworden ist. Dumas giebt an, daſs er es zur Analyse genommen habe, nachdem das ablaufende Waschwasser *kaum mehr das salpetersaure Silber gefällt hätte*. Daraus ist es klar, daſs, was er analysirte, keine bestimmte Verbindung, sondern ein Gemenge von Knallgold mit der basischen Ammoniakverbindung war, die das Ammoniak im ersten Augenblick niederschlägt und die durch fortfahrendes Auswaschen unaufhörlich zersetzt wird. Bestimmte Verhältnisse hierbei zu suchen, ist also ganz zwecklos. Allein auſserdem läſst es sich leicht beweisen, daſs das Resultat der Analyse nicht richtig sein kann, weil bei der Bildung von Knallgold aus

Digitized by Google

in Wasser aufgelöstem Goldchlorid und Ammoniak weder Sauerstoffgas noch Stickgas entwickelt wird, sondern zwischen den wirkenden Stoffen die Bestandtheile sich gerade austauschen, der Niederschlag mag nun zusammengesetzt sein wie er will. Bei einer näheren Beleuchtung der obigen Formel findet man, daſs wenn man den Wasserstoff mit Stickstoff und Sauerstoff zu Ammoniak und Wasser zusammenpaart, zur Verbindung mit dem Gold 4 Atome Chlor fehlen; man hat nämlich 12 At. Ammoniak ($12N + 36H$), 3 At. Wasser ($3O + 6H$) und 6 At. Gold, 6 At. Sauerstoff und 2 At. Chlor. Da das Goldoxyd aus 2 At. Gold und 3 At. Sauerstoff besteht, so entsprechen 6 At. Sauerstoff 4 At. Gold. Es bleiben nun 2 At. Gold und 2 At. Chlor, die gerade 2 At. Goldchlorür geben würden; da bei dem Versuche das Chlorid ($= AuCl^3$) angewendet wird, so ist es klar, daſs 4 Atome Chlor fehlen, die, ohne sich mit Sauerstoff auszutauschen, nicht anders wegkommen konnten, als daſs Ammoniak zersetzt und Stickgas entwickelt wurde, wovon man aber bei der Bereitung des Knallgoldes keine Spur bemerkt. Es läſst sich daher mit völliger Gewiſsheit sagen, daſs die von Dumas aufgestellte Formel nicht den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung dieser Art von Knallgold gibt.

Dumas untersuchte darauf die Zusammensetzung des reinen Knallgolds, wie er es durch Digestion von reinem Goldoxyd mit Ammoniak erhielt. Es bestand nach ihm aus:

	Versuch	berechnet	Atome
Gold	76,1	77,6	2
Stickstoff	9,0	11,0	4
Wasserstoff	14,9	2,3	12
Sauerstoff		9,1	3

Die Rechnung gründet sich auf folgende Formel:

$$Au^2 N^2 + N^2 H^6 + H^6 O^3,$$

Digitized by Google

nach der das reine Knallgold ein Salz aus 2 Atomen Ammoniak, 2 At. Stickstoffgold, hier als Säure betrachtet, und 3 At. Wasser wäre. Will man diese Formel anders umschreiben, so bekommt man z. B.

$$\overset{\cdots}{Au} + 2\,NH^3,$$

oder 1 At. Goldoxyd und 2 At. Ammoniak, worin ebenfalls 2 At. Gold, 3 At. Sauerstoff, 4 At. Stickstoff und 12 At. Wasserstoff enthalten sind. Allein hier weicht das Resultat der Analyse so bedeutend von dem der Rechnung ab, wie z. B. mit $1\frac{1}{2}$ p. C. Gold, 2 p. C. Stickstoff und $3\frac{1}{2}$ p. C. im Sauerstoff- und Wasserstoff-Gehalt, daſs diese groſsen Abweichungen bestimmt beweisen, daſs die Formel falsch ist, wenn die Analyse einiges Vertrauen verdient, oder umgekehrt; und nach dieser Darstellung wissen wir also über die Natur des Knallgoldes nicht mehr, als wir schon darüber gewuſst haben. — So viel möchte indessen bemerkt werden können, daſs der Schluſs, weil es eine Verbindung zwischen Kalium und Stickstoff gibt, von der bei keinem anderen Metall eine analoge aufzuweisen ist, so gibt es auch eine Verbindung zwischen Gold und Stickstoff, bis jetzt noch nicht wahrscheinlicher ist, als der, daſs, weil sich das Goldoxyd mit Kali, Natron, Baryt etc. verbindet, so verbindet es sich auch mit Ammoniak.

Noch eine andere Gold-Verbindung, die allen unseren Bemühungen, mit Sicherheit die Natur ihrer Zusammensetzung zu erforschen, getrotzt hat, ist der Purpur des Cassius. Er ist nun der Gegenstand einer Untersuchung von Buisson *) gewesen, sowohl in Betreff seiner Bereitung, als in Betreff seiner Zusammensetzungsweise. Die Vorschrift für Goldpurpur.

*) Journal de Pharmacie, XVI. 629.

seine Bereitung ist nach ihm folgende: 7 Th. Gold werden in Königswasser aufgelöst, und die überschüssige Säure so weit wie möglich abgedampft. 2 Th. Zinn werden in neutrales Chloridsalz verwandelt und 1 Th. Zinn in Salzsäure aufgelöst, und dadurch neutrales Chlorür erhalten. Das Goldsalz wird in 2 Quart reinem Wasser aufgelöst, mit dem Zinnchlorid wohl vermischt, und alsdann die Auflösung des Chlorürs allmählig in kleinen Antheilen und unter fleiſsigem Umrühren zugesetzt. Nach Buisson's Behauptung bekommt man niemals einen schönen Purpur, wenn nicht in der Auflösung viel Zinnchlorid enthalten ist. Nach seiner Analyse besteht der Goldpurpur aus Gold 28,5, Zinnoxyd 65,9, Chlor 5,2 (Verlust 0,4). Wiewohl diese Analyse in Betreff des Gold- und Zinnoxydgehalts nahe mit der meinigen übereinstimmt *), so ist sie doch bestimmt darin fehlerhaft, daſs sie keinen Wassergehalt angibt, und statt dessen Chlor als wesentlichen Bestandtheil aufnimmt. Auſserdem liegt darin eine Unrichtigkeit, daſs das Zinn im Maximum der Oxydation angegeben ist, da das Chlor mit Zinn, und nicht mit Zinnoxyd verbunden sein muſs. Die Gegenwart des Wassers ist für die Farbe der Verbindung so wesentlich, daſs sie nach Austreibung desselben ziegelroth wird, wie ein fein vertheiltes Gemenge von Gold mit einem weiſsen Pulver. Bei meiner Analyse wurde der Wassergehalt durch Glühen in einer Retorte bestimmt, und es muſste dabei Salzsäure oder Zinnchlorid erhalten werden, wenn letzteres in der Verbindung enthalten gewesen wäre. Buisson hält die Verbindung für weiter nichts als für ein mechani-

---

*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1813. p. 191. Die Analyse gab Gold 28, Zinnoxyd 64, Wasser 7,6, Verlust 0,4.

Digitized by Google

sches Gemenge von Zinnoxyd mit äuſserst fein vertheiltem Gold, welches in diesem Zustande der äuſsersten Vertheilung die rothe Farbe hervorbringe. Unstreitig werden Viele diese Ansicht theilen. Robiquet suchte zu zeigen, daſs sie noch nicht als entschieden richtig zu betrachten sei *), weil die rothe Farbe, die Chlorid organischen Stoffen ertheilt, ganz von derselben Art sei, wie im Goldpurpur, ohne daſs doch in diesem Falle eine Spur von reducirtem Gold zu bemerken wäre. — In einem späteren Zusatz hat Buisson **) Robiquet's Einwurf beantwortet, und dabei drei eigene Versuche angeführt, die beweisen sollen, daſs das Gold im Purpur in metallischer Form enthalten sei. Der eine davon ist, daſs Quecksilber bei +100° bis 150° mit dem Purpur zusammengerieben, das Gold daraus aufnimmt und ihn entfärbt. Allein dieſs beweist nichts mehr, als daſs das Gold, wenn es oxydirt vorhanden ist, bei dieser Temperatur vom Quecksilber reducirt wird, wie es auch mit bloſsem Goldoxyd geschehen würde. Der zweite ist, daſs Goldchlorid, auf Oxalsäure getropft, purpurfarben wurde, man wisse aber, daſs die Säure die Eigenschaft hat, das Gold zu reduciren. Dieser Versuch wäre besonders entscheidend, da sich dabei das Gold nicht anders als in Metallform absetzen könnte. Inzwischen habe ich ihn ohne Erfolg wiederholt, sowohl mit saurem, als mit neutralem Goldchlorid und Chlorgoldkalium; es zeigte sich keine Purpurfarbe, die Masse mochte, vor dem Hinzukommen von Flüssigkeit, noch so gut zusammengerieben und die Oxalsäure in noch so groſsem Ueberschuſs vorhanden sein. Der stärkste Ge-

---

*) Journal de Pharm. XVI. 693.
**) A. a. O. pag. 756.

Digitized by Google

genbeweis besteht, wie ich glaube, darin, daſs der Goldpurpur mit Beibehaltung seiner Farbe in kaustischem Ammoniak löslich ist, und daſs seine eigentliche Farbe mit der Austreibung des Wassers verschwindet, und dafür diejenige zum Vorschein kommt, welche dem fein vertheilten reducirten Gold eigenthümlich ist.

Electropositive Metalle. Phosphorkalium.

Der Ordnung wegen ist hier, in Betreff der Darstellung von Phosphorkalium, auf die von Magnus angegebene Methode zu verweisen, die in diesem Bericht schon pag. 52. beim Phosphorwasserstoff angeführt wurde.

Technische Gewinnung von Kali aus Feldspath.

Fuchs *) hat eine Methode angegeben, aus Feldspath und Glimmer fabrikmäſsig Pottasche zu bereiten. Die Mineralien werden gepulvert, mit gebranntem Kalk gemengt und in einem Calcinirofen gebrannt; die so erhaltene Fritte wird eine Zeit lang der Einwirkung der Luft und ihrer Feuchtigkeit ausgesetzt, und alsdann ausgelaugt. Das Kali wird vom Wasser aufgelöst, und es bleibt ein Doppelsilicat von Kalkerde und Thonerde zurück. Auf diese Weise soll Feldspath ungefähr $\frac{1}{5}$ seines Gewichts Pottasche liefern.

Baryumsuperoxyd.

In seiner vortrefflichen Arbeit über die Veränderungen des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre **) gibt De Saussure folgende Bildungsweise von Baryumsuperoxyd an: wenn nähmlich die Luft in den Ballons bei einer Temperatur von + 20° bis 25° während 14 Tagen täglich mit Barytwasser geschüttelt, und dieses bei einer Temperatur unter + 10° einige Tage lang stehen gelassen worden war, schossen daraus Krystalle von 3 bis 4 Millimeter Durch-

*) Journal of the royal Institution, I. 184.
**) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 23.

Digitized by Google

messer an, die Baryumsuperoxydhydrat waren, welches sich durch Oxydation in der Luft gebildet hatte und nicht schon vorher in dem angewandten Barytwasser enthalten war. Man braucht nur, fügt er hinzu, einige Tropfen verdünntes Barytwasser in eine groſse Flasche fallen zu lassen, diese dann zu verkorken und 3 bis 4 Wochen lang bei einer Temperatur zwischen $+5^{\circ}$ und 10° stehen zu lassen, so bilden sich darin fast unlösliche Krystalle vom Hydrat des Superoxyds.

Entdeckung von Baryt- und Strontianerde in Kalkerde.

Andrews *) gibt eine ganz einfache Methode an, die Gegenwart von Baryt- und Strontianerde in Kalkerde zu entdecken; sie gründet sich im Ganzen auf eine von Bucholz vorgeschlagene Methode. Man verwandelt die Kalkerde in kohlensaure, löst sie in Salpetersäure auf, dampft zur Trockne ab, und glüht in einem Tiegel, bis die Bestandtheile der Salpetersäure ausgetrieben sind, kocht alsdann den Rückstand mit Wasser und filtrirt. Da Baryt- und Strontianerde in Wasser weit löslicher sind als Kalkerde, so werden sie hierbei vorzugsweise aufgelöst. Bei Vermischung der filtrirten Lösung mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salz entsteht ein Niederschlag, wenn eine jener Erden vorhanden war; und kocht man schwefelsaure Strontianerde mit Wasser, so daſs sich davon eine Auflösung bildet, und vermischt diese mit dem Kalkwasser, so trübt es sich, wenn es Baryterde enthielt, bleibt aber klar, wenn es Strontianerde war. Derselbe Vorschlag zur Anwendung des aufgelösten Strontiansalzes ist auch von Brandes gemacht worden **).

Erglühen der

Nach Göbel's Angabe ***) kann man stets mit

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. VII. 404.
**) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. II. 118.
***) A. a. O. I. 488.

Digitized by Google

Kalkerde beim Löschen.

Sicherheit kaustischen Kalk beim Löschen zum Glühen bringen, wenn man gehörig gebrannten Cararischen Marmor, zu etwa 2 Drachmen oder ¼ Unze, als gröbliches Pulver in eine Schaale legt und vermittelst der Spritzflasche einen feinen Wasserstrahl darauf spritzen läſst, so daſs viele Körner auf einmal davon getroffen werden. Die Masse geräth dann in's Glühen, was 15 bis 25 Secunden anhält. Mir hat dieſs nicht glücken wollen.

Magnesium.

Im letzten Jahresb., p. 98., erwähnte ich, daſs es Bussy gelungen sei, durch Behandlung von Chlormagnesium mit Kalium das Metall der Talkerde darzustellen, und daſs dieses Metall weder das Wasser zersetze, noch sich in der Luft oxydire. Liebig *) hat diese Angabe bestätigt und eine leichtere Darstellungsweise für das Magnesium angegeben. Zur Bereitung von wasserfreiem Chlormagnesium, vermischt man die Auflösungen von gleichen Theilen salzsaurer Talkerde und Salmiak mit einander und dampft zur Trockne ab. Diese Masse wird in kleinen Antheilen nach einander in einen glühenden Platintiegel geworfen. Nachdem dieſs geschehen und die Masse, ohne Salmiak zu geben, ruhig flieſst, wird sie vom Feuer genommen. Sie ist durchscheinend, blättrig, krystallinisch, glimmerartig und ist wasserfreies Chlormagnesium. Auf den Boden einer geraden, an dem einen Ende zugeschmolzenen, 3 bis 4 Linien weiten Glasröhre legt man 10 bis 20 Stück erbsengroſse Kaliumkugeln und darüber Stücke von Chlormagnesium. Diese werden zwischen glühenden Kohlen erhitzt, so daſs sie eben zu schmelzen anfangen, und in diesem Augenblick neigt man die Röhre, so daſs das darunter liegende geschmolzene

---

*) Poggendorff's Annal., XIX. 139.

Kalium zwischen das Chlormagnesium flieſst, wobei denn das Magnesium unter starker Feuererscheinung reducirt wird. Wird nun diese Masse nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so bekommt man eine Menge silberweiſser, harter und glänzender Kügelchen von Magnesium, die sich hämmern und feilen lassen, und in kaltem und warmem Wasser unveränderlich sind. Mit Chlorkalium als Fluſs bedeckt und in einem Tiegel erhitzt, lassen sie sich bei einer Temperatur zusammenschmelzen, die den Schmelzpunkt des Silbers nicht zu übersteigen scheint. Von Säuren, selbst schwachen, wird das Magnesium unter Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst. Bei einer Temperatur, wobei grünes Glas erweicht, entzündet es sich und verbrennt mit vielem Glanz. Die innere Seite des Gefäſses überkleidet sich dabei mit Talkerde, und auf der Stelle, wo das Metall lag, entsteht ein schwarzer Flecken, vermuthlich von reducirtem Kiesel. Mit Schwefel verbindet es sich nicht beim Schmelzen, aber in Chlorgas entzündet es sich.

Manganoxydul.

Erhitzt man, nach Despretz *), Manganoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas bei der Temperatur, die eine gute Schmiedeesse gibt, so erhält man geschmolzenes Manganoxydul von sehr schöner grüner Farbe. — Zur Abscheidung von Blei- oder Manganoxyd bei analytischen Versuchen schlägt Becquerel **) die Anwendung des positiven Pols der electrischen Säule vor; beide Oxyde setzen sich auf den positiven Leiter, der hier von Platin sein muſs, als Superoxyde ab.

Mangansäure.

Hünefeld ***) hat eine Methode angegeben,

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 222.
**) A. a. O. pag. 380.
***) Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1830, III. 184.

Digitized by Google

die Mangansäure in einem solchen Zustande darzustellen, daſs sie aufbewahrt, abgedampft, wieder aufgelöst werden kann, etc. Zuerst bereitet er mangansauren Baryt aus Manganoxyd und salpetersaurem Baryt. Die grüne, in Wasser unlösliche Verbindung wird mit warmem Wasser gewaschen, und dann mit so viel Phosphorsäure übergossen, als gerade zur Sättigung der Baryterde erforderlich ist. Hierbei entsteht eine concentrirte, fast dicke Auflösung von Mangansäure, und die ganze Masse läſst sich erhitzen, ohne auf andere Weise zersetzt zu werden, als daſs sich die Baryterde vollständiger mit der Phosphorsäure verbindet. Die aufgelöste Säure wird abgegossen und bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft; indem man sie wieder auflöst, bleibt ein wenig in der Säure aufgelöst gewesener phosphorsaurer Baryt ungelöst zurück, der sich bei dem Abdampfen öfters in kleinen Krystallen absetzt. Nach abermaligem Abdampfen bleibt die Mangansäure als eine rothbraune, krystallinisch strahlige Masse zurück, die stellenweise den Glanz von Indigo zeigt. In Wasser ist sie wieder vollkommen löslich, und Hünefeld konnte darin weder Phosphorsäure noch Baryterde entdecken. — Als trockne Mangansäure und wasserfreie Schwefelsäure in einem Kolben zusammengeschmolzen und dann stärker erhitzt wurden, sublimirten sich carmoisinrothe Nadeln von Schwefelsäure und Mangansäure; stärker erhitzt, wurde die Masse grün. Von Wasser wurde das Sublimat zersetzt und in schwefelsaures Manganoxyd verwandelt. Wird Mangansäure sehr genau mit Kali gesättigt, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, die bei Zusatz von mehr Kali grün wird, aber ohne Gas-Entwickelung.

Mitscherlich hat mir privatim die von ihm

Digitized by Google

gemachte Entdeckung mitgetheilt, daſs die gewöhnlichen rothen Verbindungen von Mangansäure mit Basen eine Säure enthalten, die aus 2 Atomen Mangan und 7 Atomen Sauerstoff besteht, und daſs sie mit den oxychlorsauren Salzen isomorph sind; die grünen Mangansalze dagegen enthalten eine Säure, die aus 1 At. Mangan und 3 At. Sauerstoff besteht, und sind mit den schwefelsauren und chromsauren Salzen isomorph. Versucht man diese letztere Säure abzuscheiden, so wird sie in Manganoxyd und die höhere Säure zersetzt. Diese Säuren würden die Nahmen *Mangansäure* und *Oxymangansäure* bekommen können.

Zink, Auflösung in Schwefelsäure.

A. de la Rive *) hat bemerkt, daſs sich destillirtes Zink weit langsamer in verdünnter Schwefelsäure auflöst, als das gewöhnliche im Handel vorkommende Zink. Die Ursache dieses Verhaltens glaubt er in dem Umstand gefunden zu haben, daſs das undestillirte Zink fremde Metalle, besonders Eisen, enthält, welches, da es darin ungleichförmig vertheilt enthalten ist, electronegativere Stellen bildet, und es dadurch in denselben Zustand versetzt, wie wenn z. B. destillirtes Zink an einem dicken Platindrath befestigt ist, in welchem Zustand es in einer gegebenen Zeit doppelt so viel Wasserstoffgas als für sich allein entwickelt. Ferner hat er ausgemittelt, daſs das Gemische von Schwefelsäure und Wasser, welches am schnellsten das Zink auflöst, auch dasjenige ist, welches am besten für sich die Electricität leitet. Eine Säure, die zwischen 30 und 50 p. C. Schwefelsäure enthält, löst am schnellsten auf, und ihr Leitungsvermögen vermindert sich eben sowohl, wenn sie bis zu einem geringeren Gehalt als 30 p. C.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 425.

verdünnt, als wenn dieser Gehalt über 50 p. C. vermehrt wird.

Fremde Stoffe im Zink.

Berthier hat eine Legirung von Zink und Eiſen untersucht, die sich in warzenförmigen Massen in den eisernen Gefäſsen festsetzt, in denen auf den Zinkhütten das überdestillirte Zink zu einer Masse zusammengeschmolzen wird. Sie bestand in 100 Th. aus 5 Th. Eisen, 94,76 Th. Zink und 0,24 Th. Kohle (Plombagine).

Schindler *) hat das im Handel vorkommende Zink untersucht, und darin Eisen, Blei, Arsenik, Kupfer, Nickel, Kobalt, Mangan, Kohle und eine kleine Menge Uran gefunden. Der unlösliche Rückstand vom Zink hinterlieſs, nach dem Auskochen mit Salzsäure, eine geringe Menge einer schwarzen Masse, die nach der Auflösung in Salpetersäure und Neutralisirung mit Galläpfelinfusion einen braunen, und mit Cyaneisenkalium einen rothen Niederschlag gab, und sich nach der Fällung mit kohlensaurem Ammoniak wieder mit grauer Farbe darin auflöste. Durch kaustisches Ammoniak wurde sie nicht gefällt, wurde aber grün. Aus diesem Verhalten schlieſst Schindler, daſs es Uran gewesen sei. Dabei wäre jedoch zu bemerken, daſs Uran mit Salpetersäure gelb wird und sich in kohlensaurem Ammoniak mit gelber Farbe auflöst, so wie es auch von kaustischem Ammoniak, ohne aufgelöst zu werden, gelb gefällt wird.

Legirungen von Zink, Blei und Zinn.

A. F. und L. F. Svanberg **) haben die im vorigen Jahresb., p. 93., angeführten Versuche von Rudberg über den Erstarrungspunkt zusammengeschmolzener Metalle fortgesetzt, und diese Ver-

---

*) Geiger's Magazin für Pharmacie, 1830. Aug. 167.
**) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. 205.

Digitized by Google

suche auf die Legirungen dreier Metalle, nähmlich Zink, Blei und Zinn, ausgedehnt. Indem ich in Betreff der Einzelnheiten auf ihre Abhandlung verweise, erwähne ich hier nur, daſs die Legirung, die den unveränderlichen oder fixen Punkt bildete, stets $ZnSn^3 + 2PbSn^3$ war, in welchen Verhältnissen diese Metalle auch übrigens zusammengeschmolzen wurden. Ihre Abhandlung enthält auſserdem interessante Discussionen über die mit der Temperatur eintretenden Veränderungen der specifischen Wärme.

Krystallisirtes Zinkoxydhydrat.

Schindler*) hat gezeigt, daſs man Zinkoxydhydrat krystallisirt erhalten kann, wenn man Zink mit Eisen zusammenbindet und in kaustisches Ammoniak legt, in einem Gefäſse, worin der Luftzutritt verhindert werden kann. Es entsteht eine mehrere Tage lang anhaltende Gasentwickelung, und wenn sie aufhört, findet man die innere Seite des Glases und das Zink mit einer Kruste von kleinen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen überzogen, die in der Luft unveränderlich sind und, nach Versuchen, aus 81,62 Zinkoxyd und 18,36 Wasser bestehen, was $\dot{Zn}\bar{H}$ ist. Schon fertig gebildetes Zinkoxyd wird nur wenig von kaustischem Ammoniak aufgelöst; wird aber letzterem ganz wenig von einem Salz, besonders einem phosphorsauren, wenn es auch Kali zur Basis hat, zugemischt, so löst sich das Zinkoxyd sogleich auf.

Schwefelzink.

Derselbe hat ferner den Niederschlag untersucht, den man aus einer neutralen Zinkauflösung durch Schwefelwasserstoffgas erhält. Entwickelt sich letzteres sehr langsam, so erhält man das Schwefelzink zuletzt zusammenhängend als dichte, fast blätt-

*) Geiger's Magazin für Pharmacie, 1830. Aug. 174.

Digitized by Google

rige, gelblich durchschimmernde Masse, und gegen das Ende, wenn die Gasentwickelung so langsam ist, daſs die Absorption in der Gasentwickelungs-Röhre selbst geschieht, so bekommt man es sogar in kleinen Krystallen. Das gefällte compacte Schwefelzink bestand aus 84,3 Schwefelzink und 15,7 Wasser, was von jedem ein Atom ausmacht. Da Geiger und Reimann früher nur 10,7 p. C. gefunden haben, so bleibt es vorläufig unentschieden, ob hier das Wasser in wirklicher chemischer Verbindung vorhanden sei, wie allerdings seine groſse Menge vermuthen läſst.

Analysen von Roheisen, Stabeisen und Stahl.

Folgende analytische Resultate von Untersuchungen von Roheisen, Stabeisen und Stahl sind angeblich *) von Gay-Lussac und Wilson erhalten worden:

Roheisen.

Ort der Gewinnung.	Kohlenstoff.	Kiesel.	Phosphor.	Mangan.	Eisen.	Brennmaterial.
Walliserland, graues	0,02450	0,01620	0.00780	Spur	0 95150	Coaks
desgl.	0,02550	0,01200	0.00440	-	0,95310	-
desgl.	0.01666	0,03600	0,00492	-	0,94842	-
Franche Comté	0.02800	0,01160	0.00351	-	0,95689	-
Creusot	0,02021	0,03490	0,00604	-	0,93385	-
Champagne	0,02100	0,01060	0,00869	-	0,95971	-
Berry	0.02319	0,01920	0.00188	-	0,95573	Holz u. Coaks
Nivernais	0,02254	0,01030	0,01043	-	0,95673	Holzkohle
Champagne, weiſses	0,02324	0,00840	0,00703	-	0,96133	Holz
Isere	0,02636	0,00260	0,00280	0,02137	0,94687	-
Siegen	0,02690	0,00230	0,00162	0,02590	0,94338	-
Coblenz	0,02441	0,00230	0,00185	0,02490	0,94654	-

Stab-

*) Journal of Science, Litt. and Art, 1830, Jan. to March. pag. 204.

Stabeisen.

Ort der Gewinnung.	Kohlenstoff.	Kiesel.	Phosphor.	Mangan.
Schwedisches, beste Sorte	0,00293	Spur	0,00077	Spur
Desgl.	0,00240	0,00025	Spur	-
Creusot	0,00159	Spur	0,00412	-
Champagne . . .	0,00193	0,00015	0,00210	-
Eisen-Abfälle, Paris	0,00245	0,00020	0,00160	-
Berry	0,00162	Spur	0,00177	-
Mosler, kaltbrüchiges	0,00144	0,00070	0,00510	-

Stahl.

Ort der Gewinnung.	Kohlenstoff.	Kiesel.	Mangan.	Eisensorten.
Bester englischer Guſsstahl	0,00625	0,00030	Spur	Dannemora-Eisen
Isere, Guſsstahl . .	0,00651	Spur	-	Isere
Guſsstahl Ister Qualität	0,00654	0,00040	-	Französisch.
- 2ter -	0,00936	0,00080	-	-

Es wäre von sehr groſsem Interesse, die hierbei angewendeten analytischen Methoden kennen zu lernen, besonders in Betreff des Kohlenstoffgehalts, der etwas zu niedrig zu sein scheint, in Betracht der Mengen, die man früher in diesen Eisenarten annahm.

Krystallisirte Legirung von Zinn u. Eisen.

Lassaigne *) hat eine krystallisirte Legirung von Zinn und Eisen beschrieben, die sich bildet, wenn das Spiegelamalgam, zur Trennung des Quecksilbers vom Zinn, in eisernen Retorten destillirt wird. Es bildet sich auf dem Boden des eisernen Gefäſses, und setzt sich in dem Zinn ab, wel-

*) Journal de Chimie med. VI. 609.

ches in geschmolzenem Zustande davon abgegossen werden kann, wiewohl die Legirung dennoch mit Zinn bedeckt bleibt. Dieses läſst sich jedoch dadurch leicht wegnehmen, daſs die Legirung in kochender Salzsäure wenig, und in Salpetersäure gar nicht löslich ist, vermittelst deren man also das reine Zinn entfernen kann. Diese Legirung besteht aus kleinen, glänzenden Krystallen, die 5 bis 8 Millimeter lang, und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Millimeter dick sind, und Glanz und Farbe von polirtem Stahl haben. Ihr spec. Gewicht bei $+ 18^{0}$ ist 8,733; sie sind spröde und schmelzen erst in starker Weiſsglühhitze. Ihr Pulver in eine Lichtflamme geworfen, verbrennt mit schönem Funkensprühen. Im Königswasser sind sie auflöslich, und bestehen aus 57,9 Eisen und 42,1 Zinn. Dieſs stimmt fast genau mit der Formel $Sn Fe^{3}$ überein.

Ammoniak in Eisenoxyd.

Die im Jahresb. 1829, p. 115, erwähnte Beobachtung, daſs Eisen, wenn es sich in feuchter Luft oxydirt, die Bildung von Ammoniak veranlaſst, so wie daſs alles natürliche Eisenoxyd ammoniakhaltig ist, hat durch Boussingault *) noch fernere Bestätigung erhalten. In einer Grube zu Marmato in Südamerika lieſs er zuerst einen Block vom Erz, welches ein dichtes Eisenoxydhydrat ist, absprengen, und dann in die frisch entblöſste Fläche ein Bohrloch treiben. Als es 8 Zoll tief war, fing er an die Bohrspähne zu sammeln. Vier Unzen davon wurden mit Wasser ausgelaugt, und dieses darauf mit Salzsäure gesättigt und eingetrocknet; dadurch wurden 15 Gran fester Rückstand erhalten, aus welchem bei der Destillation mit gebranntem Kalk kaustisches Ammoniak erhalten wurde.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 334.

Kobaltoxyd zu reinigen.

Liebig*) hat folgende leichte Methode, Kobaltoxyd im Groſsen zu reinigen, angegeben. Das gepulverte Kobalterz wird sehr gut geröstet, und alsdann 1 Th. der gerösteten Masse mit 3 Th. saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen. Am besten ist es, zuerst das Salz zu schmelzen, und dann das fein geriebene, geröstete Erz in kleinen Antheilen einzutragen. Allmählig wird dasselbe aufgelöst unter Verdickung der Masse. Die Hitze wird nun fortgesetzt, bis der Ueberschuſs von Schwefelsäure abgeraucht ist, was eine Hauptbedingung ist. Die Masse ist weich und wird vermittelst eines eisernen Löffels aus dem Tiegel genommen, worauf zuerst wieder frisches Salz, und dann frisches Erz eingetragen und so weiter fortgefahren wird. Enthält das geröstete Erz noch viel Arseniksäure, so ist es am besten, etwas calcinirten und mit $\frac{1}{10}$ Salpeter versetzten Vitriol hinzuzusetzen, um die Arseniksäure, in Verbindung mit Eisenoxyd, zurückzuhalten, und alles Kobalt sicher mit Schwefelsäure zu verbinden. Die erkaltete Masse wird gepulvert und so lange im Kochen mit Wasser ausgelaugt, als das Ungelöste noch nicht zu einer weichen Masse zerfallen ist. Dann läſst man die Flüssigkeit sich klären; sie ist rosenroth. Die Operation gründet sich darauf, daſs das schwefelsaure Kobaltoxyd Glühhitze verträgt, und daſs nach Vertreibung aller überschüssigen Schwefelsäure die arseniksauren Salze in Wasser unlöslich sind, während durch den Zusatz von Vitriol verhindert wird, daſs nicht Kobalt im arseniksauren Zustande ungelöst bleibt. Die Auflösung wird alsdann, wie gewöhnlich, mit kieselfreiem kohlensauren Kali vermischt, und so das

*) A. a. O. p. 204.

Digitized by Google

Kobaltoxyd niedergeschlagen. Gewöhnlich ist diese Auflösung so eisenfrei, daſs selbst Galläpfelinfusion keine Reaction davon zeigt. Dieſs hat theils darin seinen Grund, daſs das Eisenoxydsalz in der Glühhitze basisch wird, theils darin, daſs geglühtes schwefelsaures Eisenoxydkali eine sehr lange Zeit braucht, um seine Löslichkeit wieder zu erlangen, so lange es in Wasser liegt; weit schneller geschieht es in der Luft. Aus der gefällten Flüssigkeit erhält man nach dem Abdampfen das schwefelsaure Kali wieder; es wird wieder in saures verwandelt, und was bei der Arbeit verloren gegangen ist, wird durch das, bei Fällung des Kobaltoxyds neu gebildete Salz reichlich ersetzt. Bei Anwendung von Kobaltspeiſs ist die Auflösung zuweilen durch etwas Kupfer, Antimon und Wismuth verunreinigt, die dann durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden; allein niemals enthält die Auflösung Nickel oder Arsenik.

Nickel zu reinigen.

Liebig *) hat ferner eine practische Reinigungsmethode des Nickels von Arsenik vorgeschlagen, für welches die vorhergehende nicht anwendbar ist, da das schwefelsaure Nickeloxyd theils zersetzt, theils aus demselben Grunde, wie das Eisenoxydsalz, unlöslich wird. Das Nickelerz wird gut geröstet, und mit seinem halben Gewicht Fluſsspath und mit dem 3- bis $3\frac{1}{2}$fachen Gewicht von Schwefelsäure vermischt; hierdurch entsteht ein flüchtiges Arsenikfluorid, welches bei gelinder Wärme, unter einem gut ziehenden Schornstein, abgeraucht wird. Die Operation geschieht nach Liebig's Vorschrift in einem bleiernen Kessel, und erfordert beständiges Umrühren der Masse, damit sie sich nicht auf

*) Annal. de Chim. et de Phys. XLIII. 207.

Digitized by Google

dem Boden festsetze. Duflos *) tadelt den Gebrauch eines Bleikessels, und behauptet, daſs dabei eine Portion Arsenik vom Blei reducirt werde; allein wäre dieſs auch hier der Fall, so hätte es wenig zu bedeuten, da es dann aus der Säure abgeschieden wäre, und die Bildung von Arsenikblei voraussetzte. Die Masse wird in einem Tiegel oder Calcinirofen, bei sehr gelinder Hitze, zur Verjagung der freien Schwefelsäure, erhitzt, in Wasser aufgelöst, daraus zuerst das Eisen auf gewöhnliche Weise, und darauf das Nickel niedergeschlagen.

Wismuth in Krystallen zu erhalten.

Quesneville d. J. **) gibt als zuverlässige Methode, Wismuth stets regelmäſsig krystallisirt zu erhalten, folgende an: das Wismuth wird in einem Tiegel geschmolzen und von Zeit zu Zeit Stücke von Salpeter darauf geworfen; so erhält man es mehrere Stunden lang in einer Temperatur, daſs der Salpeter von demselben zersetzt wird. Die Probe, daſs dieſs lange genug gedauert habe, ist, daſs sich das Wismuth, wenn man es mit einem eisernen Löffel herausnimmt und darin umschüttelt, grün oder goldgelb färbt, und diese Farbe auch nach dem Erstarren behält; zeigt sich dagegen die umgeschüttelte Probe roth, violett oder indigblau, und wird sie nach der Abkühlung farblos, so ist es noch nicht fertig. Das Metall wird nun in ein zuvor erwärmtes Gefäſs von Tiegelmasse gegossen, und sein zu schnelles Erstarren durch ein aufgelegtes Eisenblech verhindert, auf das einige glühende Kohlen gelegt werden. Findet man beim Nachsehen die Oberfläche erstarrt, so schmilzt man, vermittelst einer glühenden Kohle, ein Loch hinein, und gieſst das

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. III. 355.
**) Journal de Pharmacie XVI. 554.

Digitized by Google

noch flüssige Metall aus. Wie diese Behandlungsweise auf die Krystallisations-Neigung des Metalls Einfluſs habe, hat Quesneville nicht angegeben, jadoch scheint sie sich auf die Entfernung fremder Metalle durch Oxydation zu gründen, unter denen besonders das Arsenik einer regelmäſsigen Krystallisation hinderlich ist.

Starke Ausdehnung des Wismuths im Erstarrungs-Moment.

Marks *) hat Untersuchungen über die Ausdehnung des Wismuths im Erstarrungs-Moment angestellt. Er fand, daſs bei der Erstarrung von Wismuth die zuerst erstarrte Oberfläche durchbrochen wird und eine gewisse Menge geschmolzenen Metalls ausflieſst, ohne daſs hierbei eine Gasentwickelung mitwirkend wäre. Diese, übrigens nicht ganz unbekannte Erscheinung führte ihn zu der Betrachtung, daſs das Wismuth, gleich dem Wasser, einen Punkt der höchsten Dichtigkeit habe, welcher kurz vor der Temperatur, wobei das Metall erstarrt, eintrete; auch zersprenge erstarrendes Wismuth die Gefäſse, worin es erstarrt, unter denselben Umständen, wie Wasser, wenn es gefriert. Indem er das Gewicht der beim Erstarren herausgetriebenen Portion Wismuth mit dem des übrigen verglich, bestimmte er die im Krystallisations-Moment eintretende Ausdehnung zu $\frac{1}{33}$ der Masse des geschmolzenen Wismuths. Bis jetzt scheinen Wasser und Wismuth die einzigen Substanzen zu sein, von denen eine solche Ausdehnung im Erstarrungs-Moment mit Sicherheit bekannt ist. Man hat angegeben, daſs es auch mit Roheisen, Blei und Antimon der Fall sei; allein in Betreff der beiden letzteren ist diese Angabe unrichtig, und in Betreff des Roheisens noch problematisch. Wismuthnatrium, ungefähr aus glei-

*) Jahrb. der Chemie u. Physik 1830. I. 454. II. 114.

Digitized by Google

chen Volumen der beiden Metalle zusammengeschmolzen, dehnt sich im Erstarrungs-Moment aus; Wismuthkalium nicht. Arsenikwismuth, mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Arsenikgehalt, hatte sein Krystallisationsvermögen, und damit auch seine Ausdehnungsfähigkeit verloren; bei $\frac{1}{14}$ Arsenik dehnte es sich wie reines Wismuth aus. Antimon für sich dehnt sich nicht aus, aber mit gleichen Theilen und selbst mit der Hälfte seines Gewichts Wismuth entsteht Ausdehnung. Zink zieht sich stark zusammen. Werden Zink und Wismuth zu gleichen Theilen zusammengeschmolzen und in eine Vertiefung auf Eisenblech ausgegossen, so erstarrt zuerst obenauf das meiste Zink, während eine Legirung von Zink mit einer gröſseren Menge Wismuth zu Boden sinkt und später erstarrt, und indem sie sich dabei ausdehnt, die Eisenplatte durchbricht, wenn sie nicht schnell genug zwischen dieser und dem Zink durchkommen kann. Das so gebildete Wismuthzink ist heller roth, feinkörnig und weniger spröde als reines Wismuth. Wismuth mit Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber dehnt sich nicht aus, wenn nicht im Gemische das Wismuth bedeutend vorherrscht. Bemerkenswerth ist dabei, daſs ein Gemische von Wismuthblei und Wismuthzinn dieses Ausdehnungs-Vermögen besitzt, wie schon aus Erman's Versuchen bekannt ist (Jahresb. 1829, p. 43.).

Auch beim geschmolzenen Schwefelwismuth fand Marx, daſs bei seinem Erstarren ungefähr $\frac{1}{4}$ der Masse herausgetrieben wurde; wurde das erstarrte noch heiſs zerschlagen, so kamen auf der frischen Bruchfläche neue Kugeln hervor, die aber reines Wismuth waren. Inzwischen ist diese Erscheinung beim Schwefelwismuth mit einer von einer anderen Ordnung gemischt. Nach Lagerhjelm's Versuchen Schwefelwismuth.

läſst sich Schwefelwismuth in allen Verhältnissen mit Wismuth zusammenschmelzen; hier entsteht also offenbar ebenfalls eine Auspressung von freiem Wismuth aus dem früher erstarrenden Skelett von Schwefelwismuth.

Leichtflüssiges Metallgemische zu Injectionen.

Göbel *) schlägt folgendes Metallgemische, welches bei + 75° völlig flüssig ist und bei + 60° fest wird, zu Einspritzungen anatomischer Präparate vor: 17,7 Th. Zinn, 31 Th. Blei, 49,7 Th. Wismuth und 10,13 Th. Quecksilber. Die festen Metalle werden in einem Tiegel zusammengeschmolzen, mit einem eisernen Spatel gut umgerührt, der Tiegel alsdann vom Feuer genommen und das zuvor erwärmte Quecksilber eingerührt. Dieses Gemische ist nach folgender Formel zusammengesetzt: $Hg^3B^2 + 3Sn^3Bi^2 + 3Pb^3Bi^2$.

Zusammensetzung des Bleioxyds.

Ich habe von Neuem eine Analyse vom Bleioxyd angestellt **), in der Absicht, zu bestimmen, ob sein Atomgewicht, nach der Hypothese, daſs die Atomgewichte gerade Multipeln vom doppelten Atomgewichte des Wasserstoffes sein müssen, entweder 1287,5 oder gerade 1300 sei, in welchem Fall es mir schien, daſs genaue Versuche um diejenige von diesen Zahlen schwanken müſsten, welche die richtige wäre. Das Oxyd wurde aus reinem basischen salpetersauren Bleioxyd bereitet, indem dieses in Stücken in einem Platintiegel gebrannt wurde, der inwendig mit einer Linie dicken Lage von demselben Salz, in Breiform aufgetragen und getrocknet, ausgefüttert war. Es wurden also die eingelegten Stücke in einem Tiegel von Bleioxyd gebrannt, und konnten dadurch frei von Platin erhalten werden.

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. I. 487.
**) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. p. 1.

Digitized by Google

Das Oxyd wurde mit Wasserstoffgas reducirt, welches aus destillirtem Zink bereitet und über Kalihydrat geleitet war, und wurde vor der Reduction bei ungefähr + 200° in einem Strom von wasserfreier Luft getrocknet. Es wurden 6 Versuche angestellt. Das niedrigste Atomgewicht war 1293,174, und das höchste 1295,695. Das Mittel war 1294,259. Da das frühere Atomgewicht 1294,489 ist, so möchte es durch diese neuen Versuche keine Aenderung erleiden. Ich habe mich auch versichert, daſs das Bleioxyd keine Luft condensirt enthält, was ein constant fehlerhaftes Resultat verursachen könnte. Da aus der Uebereinstimmung zwischen diesen Versuchen hervorzugehen scheint, daſs die Analyse einer hinreichenden Genauigkeit fähig ist, so möchte es schwer sein, dieses Resultat mit der angenommenen Hypothese von den Wasserstoffmultipeln in Einklang zu bringen; einer Hypothese, der aller theoretischer Grund mangelt, lediglich entsprungen aus einer empirischen Vergleichung von nicht gehörig genauen Versuchen, von welcher wohl jetzt anzunehmen sein möchte, daſs sie nicht hinreichend von Thatsachen unterstützt sei.

Bleioxydhydrat.

Man ist lange ungewiſs gewesen, ob sich das Bleioxyd mit Wasser zu einem Hydrat verbinde. Man fand, daſs es sich aus alkalischen Auflösungen, indem sie aus der Luft langsam Kohlensäure anziehen, in Krystallen absetzt, die kein Wasser enthalten, und, wie das Bleioxyd selbst, hellgelb sind. Dagegen gibt Kali, in passender Menge mit den basischen Bleisalzen digerirt, die es aus Bleioxyd-Lösungen niederschlägt, einen weiſsen Niederschlag, der ein Hydrat zu sein scheint. Nach der Angabe eines Ungenannten in Phillip's Annalen enthält dieses Hydrat 8 p. C. Sauersoff, d. h. besteht aus

$\dot{Pb}\dot{\bar{H}}$, und nach demselben besteht die Mitwirkung des Wassers bei der Pflasterbildung zum Theil in der Umwandlung des Bleioxyds in Hydrat. Tünnerman *) hat dieses Hydrat untersucht, und es aus 96,07 Bleioxyd und 3,93 Wasser zusammengesetzt gefunden, was $\dot{Pb}^2\dot{\bar{H}}$ wäre; beim Trocknen wird es leicht kohlensauer, und in einer, jedoch nicht bis + 100° reichenden Wärme getrocknet, wird es braungelb. — Ferner hat er zu zeigen gesucht, daſs Blei in reinem Kohlensäure-Wasser eine Auflösung von kohlensaurem Bleioxyd in Wasser gebe, die nicht mit einem Wasser erhalten werde, worin Spuren von anderen Salzen enthalten sind, wie es auch mit Blei in nicht kohlensäurehaltigem Wasser der Fall sei; auch löse das kohlensäurehaltige Wasser nicht mehr als das reine auf. Schon gebildetes Bleioxyd wird nicht von Wasser aufgelöst, selbst nicht kohlensaures Bleioxyd, und Wetzlar's Angabe (Jahresb. 1830, p. 132.) beruhe darauf, daſs er ein Bleioxyd anwandte, welches basisches salpetersaures Bleioxyd enthalten habe. — Letzteres habe auch ich wahrgenommen, allein als ein reines Bleioxyd einige Minuten lang mit Wasser gekocht, und das darauf abfiltrirte Wasser mit einem Tropfen wasserstoffschwefeligen Schwefelkaliums vermischt wurde, bekam es einen deutlichen Stich in's Braune, zum Beweise, daſs wenigstens eine Spur von Blei darin enthalten war.

Kupfer von ungewöhnlicher Geschmeidigkeit.

Die Fabrikanten der ächten Goldgalonen ertheilen dem Kupfer einen Grad von Geschmeidigkeit und Weichheit, wie es ihn bei dem gewöhnlichen Kupferprozeſs nicht erlangt; allein die Verfahrungsweise wird geheim gehalten. Ein solches Ku-

*) Kastner's Archiv für Ch. u. Met. I. 139.

pfer, aus der Schweitz nach Frankreich eingebracht, ist von **Berthier** *) analysirt worden, der fand, daſs es, auſser 99,12 reinem Kupfer, 0,88 fremde Stoffe enthielt, welche aus 0,38 Kalium, 0,33 Calcium und 0,17 Eisen bestanden. Vom Eisen nimmt er an, daſs es ursprünglich im Kupfer gewesen sei, vom Kalium und Calcium aber, daſs sie vielleicht durch eine Umschmelzung, entweder mit ein wenig Weinstein, oder mit Pottaschenlösung befeuchtetem Kohlenpulver hineingebracht sein könnten.

Ein hartes Messing, vorzüglich geeignet zu gewissen Endzwecken, z. B. zu den Messerblättern, die in den Kattundruckereien zum Wegnehmen der überflüssigen Farbe auf den Cylindern dienen, ist lange nach Frankreich eingeführt worden, ohne daſs man es dort nachmachen konnte. **Berthier** hat es analysirt **), und nach ihm besteht es aus 80 Th. Kupfer, $10\frac{1}{2}$ Th. Zink und 8 Th. Zinn (Verl. $\frac{1}{2}$ Th.).

Phosphorkupfer.

Die in den vorhergehenden Jahresberichten und nahmentlich in dem letzten, p. 112., erwähnten streitigen Angaben über die Beschaffenheit des durch Phosphorwasserstoffgas in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd erzeugten Niederschlags, haben **Landgrebe** ***) zu einer Erneuerung seiner Versuche über diesen Gegenstand veranlaſst, und dabei fand er, daſs das Gas, welches durch Kochen einer Kalihydrat-Lösung mit Phosphor entwickelt wird, in schwefelsaurem Kupferoxyd, nach halbstündiger Hindurchleitung, einen schwarzen Niederschlag von Phosphorkupfer hervorbrachte, welches er auf die Weise analysirte, daſs er es trocknete, in Salpeter-

*) Annal. de Ch. et de Ph. XLIV. 120.

**) A. a. O. p. 121.

***) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 191.

Digitized by Google

säure auflöste, das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas fällte, den Niederschlag röstete, wieder auflöste und durch kaustisches Kali fällte. Dieser Versuch gab 52,129 Kupfer, und der Phosphorgehalt war demnach 47,871 p. C. Da 1 At. Kupfer und ein Doppelatom Phosphor fast gleiches Gewicht haben, so entspricht dieſs CuP, freilich mit einer Differenz von etwas mehr als 4 p. C. zu wenig Phosphor. — In seiner früheren Analyse (Jahresb. 1830, p. 131.) fand er 63,38 Kupfer und 36,72 Phosphor. Das nun erhaltene Resultat hat den unerklärlichen Umstand gegen sich, daſs das PH^3, bei der Annahme, es werde so zersetzt, daſs der Wasserstoff das Kupferoxyd reducirt, und der Phosphor sich mit dem Kupfer verbindet, 3 Atome Kupfer reducirt und ein Doppelatom Phosphor frei werden läſst, und es unmöglich ist, einzusehen, was aus diesem Ueberschuſs von Kupfer in Landgrebe's Versuch geworden ist, wenn man nicht voraussetzen will, daſs entweder $\frac{4}{5}$ des Gases in diesem Falle in PH^3 verwandelt werde und als nicht selbstentzündliches Gas weggehe, während sein halber Phosphorgehalt von dem Kupfer aufgenommen werde, oder daſs $\frac{2}{3}$ des Gases ihren Phosphor absetzen und als Wasserstoffgas weggehen, was in Dumas Versuchen mit demselben Gase ziemlich nahe eingetroffen zu sein scheint (Jahresb. 1828, p. 91.), wiewohl Dumas aus guten Gründen von diesem Wasserstoffgas annahm, es sei ursprünglich phosphorfreies Wasserstoffgas gewesen. Landgrebe kommt ferner zu einem Versuch, der erklären soll, wie H. Rose, unter gleichen Umständen, einen dunklen Niederschlag erhielt, der nur metallisches Kupfer gewesen sei. Als er zu derselben Kalilösung, die zu dem eben erwähnten Versuche gedient hatte, neue Men-

Digitized by Google

gen Phosphor hinzusetzte und kochte, gab das Gas, wie vorher, einen dunkelbraunen Niederschlag; allein dieser enthielt nun keinen Phosphor, sondern war bloſses Kupfer. Dieſs erklärt er so, daſs das Kali, wenn sich viel unterphosphorigsaures Kali gebildet habe, auf dieses Salz so wirke, daſs dieses sich, unter Entwicklung von reinem Wasserstoffgas, zu phosphorsaurem Salz oxydire, und das entweichende Gas dann natürlicherweise nur Kupfer niederschlage. Die Richtigkeit dieser Erklärung hätte durch einen einzigen einfachen Versuch geprüft werden können, nähmlich entweder dadurch, daſs man untersucht hätte, ob eine Lösung von unterphosphorigsaurem Kali mit überschüssigem Kali Wasserstoffgas gibt, was man bis jetzt nicht weiſs, oder ob Wasserstoffgas, auf andere Weise entwickelt, das Kupfer aus seinen Auflösungen niederschlägt, wie man längst zu wissen glaubt, daſs es nicht der Fall ist.

Quecksilber, Entdeckung von Wismuth darin.

Serullas *) hat gezeigt, daſs ein Wismuthgehalt im Quecksilber, wenn er auch nur ein 1200-Tausendtheil beträgt, zu entdecken ist, wenn man zum Quecksilber etwas Kaliumamalgam hinzusetzt und Wasser darauf gieſst; ist das Quecksilber wismuthhaltig, so bildet sich alsdann ein schwarzes Pulver darauf.

Silber absorbirt Sauerstoffgas im Schmelzen.

Gay-Lussac **) gibt einen neuen Versuch an, der beweist, daſs das Silber das Vermögen besitzt, im geschmolzenen Zustande Sauerstoffgas zu absorbiren. In einem Thontiegel schmilzt man eine Portion Silber, und wirft nach und nach in kleinen Antheilen Salpeter darauf. Nach einer halben Stunde

---

*) Journal de Ch. med. VI. 583.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 221.

nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und taucht ihn schnell in Wasser unter eine mit Wasser gefüllte Glocke, was sich ohne alle Gefahr ausführen läſst. Es vergeht keine Secunde, so entwickelt sich mit Heftigkeit Sauerstoffgas, und zwar bis zum 20fachen Volum vom Silber. Ein kleiner Kupfergehalt wirkt nicht verhindernd ein, allein man erhält um so mehr Sauerstoffgas, je reiner das Silber ist. Offenbar also rührt das Spritzen des Silbers von dieser Gasentwicklung her. Gay-Lussac fügt hinzu, daſs dieser Eigenschaft des Silbers, sich in höherer Temperatur zu oxydiren, der Verlust zuzuschreiben sei, den man bei dem Cupelliren erleidet (siehe weiter unten den Artikel: chemische Operationen). Diese Ansicht kann ich nicht theilen, denn erstlich möchte diese Sauerstoff-Absorption wohl nicht anders, als wie die Lösung von Sauerstoffgas in Wasser zu betrachten sein, welches letztere ersteres ebenfalls wieder fahren läſst, sobald es erstarrt, und zweitens verliert man nichts beim Cupelliren, wenn das Silber rein ist, wiewohl die Sauerstoff-Absorption alsdann am stärksten ist.

Phosphorsilber.

Landgrebe*) hat Phosphorsilber gemacht und untersucht. Er vermischte basisches phosphorsaures ($\frac{2}{3}$ phosphorsaures) Silberoxyd ($\dot{A}g^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$) mit $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Kohlenpulver, und erhitzte es bis zum Rothglühen in einem Tiegel; er erhielt eine graue, in der Hitze weiche, nach dem Erkalten spröde Masse, die durch Feilen Silberglanz bekam. Nach der Analyse bestand es aus 66,77 Silber und 33,230 Phosphor. Das Bemerkenswerthe hierbei ist, daſs sich in dem zur Reduction angewandten Silbersalz das Gewicht des Phosphors zu dem des Silbers wie

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 187.

Digitized by Google

39,2 : 405,3 oder nahe wie 1 : 10 verhielt; in dem analysirten dagegen ist das Verhältniſs wie 1 : 2, ohne daſs man einsieht, was aus $\frac{4}{5}$ vom Silber geworden ist.

Rhodium, Auflösung in Phosphorsäure.

Nach Fischer's Angabe *) kann Rhodium von sauren phosphorsauren Salzen, und noch leichter von Phosphorsäure, eben so gut oxydirt und aufgelöst werden, wie von saurem schwefelsauren Kali, und zwar geschehe dieſs schon im Kochen mit concentrirter wasserhaltiger Phosphorsäure, und weniger leicht bei Glühhitze. Die dadurch erhaltene, mit Wasser vermischte Lösung ist im concentrirten Zustande braun, im verdünnten gelb. Von Alkalien wird sie nicht gefällt, aber mit Alkali im Ueberschuſs versetzt und digerirt, läſst sie das phosphorsaure Salz selbst fallen. Ammoniak verändert dabei die Farbe der Lösung in Grün oder Blau, besonders bei gelinder Erwärmung. Wird der grünen oder blauen ammmoniakalischen Lösung Salpetersäure zugesetzt, so wird sie violett, und diese Farbe ist besonders schön, wenn hinreichend Salpetersäure zugesetzt und die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz abgedampft worden ist. Fischer bemerkt, daſs dieses Verhalten mit dem vom Iridium viel Aehnlichkeit habe. Bei Wiederholung dieser Versuche habe ich gefunden, daſs, wenn man metallisches Rhodium anwendet, diese Auflösung sehr langsam und nur vermöge des Luftzutritts vor sich geht, so daſs es eigentlich das Rhodiumoxyd ist, welches sich einigermaſsen schnell auflöst.

Osmium-Iridium.

Fischer gibt ferner an, daſs das Osmium-Iridium durch Glühen mit salpetersaurer Kalkerde *viel leichter* oxydirt werde, als durch Glühen mit Sal-

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 257.

peter. Nach ihm kann die Zersetzung von 1 bis 2 Grammen Osmium-Iridium in einem Platintiegel in einigen Minuten bewirkt werden, wenn man einen kleinen Verlust von Osmium unbeachtet läſst. Wolle man sie in einer Retorte vornehmen, so gehe es sehr gut in einer Glasretorte, wenn sie nur geräumig genug sei, damit die Masse nicht übersteige. Ich hatte noch nicht Gelegenheit, diese Methode zu versuchen, möchte aber fast glauben, daſs sie Fischer auf den bei der Auflösung des Platins erhaltenen schwarzen Rückstand angewandt habe, welcher sich in fein vertheiltem Zustande befindet und gröſstentheils aus Iridium besteht; denn das in Blättchen krystallisirte Osmium-Iridium widersteht den Reagentien mit einer beispiellosen Hartnäckigkeit.

Quesneville d. J. *) will eine leichte Scheidungs-Methode des Iridiums und Osmiums von Platin gefunden haben. Den Rückstand von der Auflösung des Platins erhitzt er in einer Porzellanröhre zum Glühen und leitet einen Strom von Chlorgas hindurch. Chloriridium und Chlorosmium sollen sich dabei verflüchtigen, und dann, vermöge ihrer ungleichen Löslichkeit, von einander getrennt werden. Ich bezweifle, daſs dieser Versuch mehr als bloſs ausgedacht ist, denn das in diesem Falle sich bildende Iridium-Chlorür ist nicht flüchtig und wird reducirt, wenn man die Temperatur über einen gewissen Grad hinaus erhöht.

Salze. Phosphate u. Paraphosphate.

Stromeyer **) hat eine ausführliche Untersuchung über die Verschiedenheit in den Eigenschaften der Phosphate und Paraphosphate angestellt. (Ich erinnere, daſs ich hier unter Phosphaten das ver-

*) Journal de Pharm. XVI. 557.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 364.

verstehe, was er Pyrophosphate nennt, und unter Paraphosphaten, was er gewöhnliche Phosphate nennt). Aus Stromeyer's Versuchen geht hervor, daſs dem phosphorsauren Natron, auſser den schon bekannten Verschiedenheiten vom paraphosphorsauren, hinsichtlich der Krystallform und der Wasseratome, auch noch die eigenthümlich ist, daſs es die meisten phosphorsauren Erden und Metalloxyde, von denen Stromeyer eine groſse Anzahl versuchte, auflöst und mit ihnen Doppelsalze bildet; nur die phosphorsauren Salze von Quecksilberoxydul, Chromoxyd, Baryt-, Strontian- und Kalkerde machten davon eine Ausnahme. Das Paraphosphat dagegen hatte nicht die Eigenschaft, ein anderes Paraphosphat aufzulösen. Stromeyer fand ferner, daſs sich die Phosphorsäure in wenigen Augenblikken in metaphorische oder A. paraphosphoricum verwandeln läſst, wenn man ihre Auflösung in Wasser kocht. Läſst man sie einige Tage stehen, so geht dieselbe Veränderung vor sich, aber langsam. Dagegen kann nicht das Natron-Phosphat durch Kochen mit Wasser in Paraphosphat verwandelt werden, setzt man aber eine Säure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure u. s. w. hinzu, kocht die Flüssigkeit und sättigt sie dann mit Natron, so enthält sie Paraphosphat. Daraus geht offenbar hervor, daſs Acidum paraphosphoricum nicht bloſs aus Phosphor und Sauerstoff entsteht, sondern daſs zu ihrer Bildung die Mitwirkung des Wassers durchaus erforderlich ist. Dieſs ist der Grund, warum ich vorzugsweise der nur mittelbar entstehenden Säure den Nahmen A. paraphosphoricum gegeben hatte; gewiſs darf sie nicht bloſs darum gewöhnliche Phosphorsäure genannt werden, weil sie zufälligerweise durch die gewöhnliche Bereitungsme-

thode dieser Säure hervorgebracht wird. Stromeyer stellte auſserdem mehrere Versuche an, die zu beweisen bezweckten, daſs bei dem Uebergange von der einen Modification in die andere, keine Veränderung in der quantitativen Zusammensetzung der Säure entsteht.

Sonderbar ist es, daſs man noch nicht bei den arseniksauren Salzen entsprechende isomerische Verhältnisse entdecken konnte; alle bis jetzt untersuchten Arseniate entsprechen den Paraphosphaten. Jedoch gibt Hünefeld *) an, daſs eine Auflösung von frisch geglühter Arseniksäure in Wasser das Eiweiſs fälle, hingegen die, welche schon lange aufgelöst gestanden hat, so gut wie keinen Niederschlag hervorbringe.

Eine hierher einschlagende, recht gute Untersuchung über einige phosphorsaure und arseniksaure Salze ist von Wach **) angestellt worden. Er hat das basische Salz, welches beim Vermischen von phosphorsaurem Ammoniak mit einem Talkerdesalz entsteht, von Neuem analysirt, und hat gezeigt, daſs der dadurch erhaltene Niederschlag, gleichviel, ob die vermischten Salze überschüssiges Alkali enthalten oder nicht, stets gleich bleibt und das längst bekannte basische Salz bildet. In den Abhandlungen der schwed. Acad. d. Wissenschaften für 1820, p. 36., beschrieb der verstorbene Dr. Lindbergson die Analyse vom phosphorsauren Ammoniakkalk; dieses aber war ein neutrales Doppelsalz, die Säure war zwischen die Basen gleich vertheilt, und es enthielt 1 Atom Wasser. Wie es erhalten war, findet man nicht angegeben. Bei der von Wach

---

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. III. 257.

**) A. a. O. II. 265.

Digitized by Google

angestellten Analyse wurde der Gehalt an Ammoniak dadurch bestimmt, daſs es als Gas aufgesammelt und dem Gewicht nach berechnet wurde. Dadurch weicht der Ammoniakgehalt in seinem Resultat von den bisherigen, bloſs auf Berechnung sich gründenden Angaben ab.

Nach Wach besteht das Salz aus $2\dot{Mg} + NH^3 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 14\dot{H}$; d. h. das Salz ist in dem, den phosphorsauren Salzen gewöhnlichen, ersten Grad des Ueberschusses an Basis. Wir hatten früher 1 Atom Ammoniak und 2 Atome Wasser weniger angenommen; was im Uebrigen dasselbe Atomgewicht gibt. In Betreff der Anzahl der Wasseratome, so nimmt sie Wach aus dem Grunde zu 14 an, weil die entsprechenden arseniksauren dieselbe Anzahl enthalten, ungeachtet 3 Analysen 2 Zahlen gaben, die $12\dot{H}$ entsprechen, und nur die 3te 14 Atomen entsprach. Mit 14 Atomen stimmen auch die analytischen Resultate überein, die ich von demselben Salze im Jahresb. 1824 mitgetheilt habe.

Wach versuchte ferner ein entsprechendes Salz mit geglühtem phosphorsauren Natron hervorzubringen, indem er es mit schwefelsaurer Talkerde und Ammoniak fällte; allein auf diese Weise wurde nur phosphorsaure Talkerde erhalten. Als er aber frisch geglühte Phosphorsäure in Wasser löste und mit Ammoniak sättigte, und die Flüssigkeit dabei fortwährend so abgekühlt erhielt, daſs sie sich nicht erwärmen konnte, so entstand, als er dieselbe mit schwefelsaurer Talkerde vermischte, ein Niederschlag, der in der Wärme klebrig und terpenthinartig wurde, und dann zu einer glasartigen Masse eintrocknete. In kaltem Wasser war er auflöslich, setzte sich aber wieder als terpenthinartige Masse ab, sobald die

Digitized by Google

Flüssigkeit bis nahe zum Kochen erhitzt wurde. Es ist dieſs im Allgemeinen ein Character derjenigen phosphorsauren Salze, welche die Base mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Säure, als in dem neutralen, verbunden enthalten, und findet mit den Salzen von Kalkerde, Baryterde und Silberoxyd statt. Nach Wach's Analyse gab dieses Salz 14,4 Talkerde, 53,6 Phosphorsäure und 32 Glühverlust an Ammoniak und Wasser. Zufolge einer, aus Stromeyer's Idee von der verschiedenen Sättigungscapacität der beiden Phosphorsäuren entstandenen irrigen Annahme berechnet er die Zusammensetzung zu $4\dot{Mg} + NH^3 + 8\frac{1}{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 18\dot{H}$; allein es ist leicht einzusehen, daſs das Salz aus einem Atom Sesquiphosphat von Talkerde, und einem Atom neutralem phosphorsauren Ammoniak mit 10 At. Wasser besteht, $= \dot{Mg}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}^2 + NH^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 10\dot{H}$, was mit den gefundenen Zahlen recht gut übereinstimmt. — Wach beobachtete das schöne Verglimmungsphänomen des Paraphosphats; so lange dieses nicht geschehen war, gab das Salz mit salpetersaurem Silber gelbes phosphorsaures Silber; nach der Verglimmung war der Silber-Niederschlag weiſs.

Uebrigens fand Wach, daſs es ein basisches Doppelsalz von Arseniksäure, Talkerde und Ammoniak gibt, welches wie das basische Paraphosphat bereitet wird und analoge Eigenschaften und Zusammensetzung hat, nähmlich $\dot{Mg}^2 NH^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 14\dot{H}$.

Ein ähnliches Salz gab die Arseniksäure auch mit Kalkerde. Um es zu bereiten, wurden gleiche Theile arseniksaures Ammoniak und Chlorammonium in Kalkwasser aufgelöst, und so lange mit Kalkwasser vermischt, als sich noch ein krystallinischer Niederschlag bildete, der sich noch nach 24

Scheidung von arseniksaurer und arsenigsaurer Kalkerde.

Stunden etwas vermehrte. Aus der Flüssigkeit krystallisirt es mehrentheils in kleinen sternförmigen Figuren, oder in treppenförmig über einander liegenden rhomboëdrischen Tafeln, die in der Luft verwittern. In Wasser ist es sehr schwer löslich und besteht aus $\dot{Ca}^2 \overline{N}\overline{H}^3 \overset{\therefore}{As} + 14 \dot{\overline{H}}$. — Hat man eine Arseniksäure, die arsenige Säure enthält, so kann man, nach Wach's Beobachtung, den Gehalt der letzteren bestimmen, wenn man die Säure mit Kalkerde sättigt, das Salz in Salpetersäure auflöst und dann mit kaustischem Ammoniak niederschlägt. Es fällt dann das eben beschriebene basische Salz nieder, während die arsenigsaure Kalkerde im salpetersauren Ammoniak aufgelöst bleibt, woraus sich die arsenige Säure, mittelst eines Silbersalzes, niederschlagen läſst.

Phosphat und Paraphosphat von Silber.

Einer der Charactere, welche die Phosphorsäure von der metamorphischen Säure wesentlich unterscheiden, ist die mangelnde Eigenschaft der letzteren, mit Silberoxyd ein neutrales Salz zu bilden; ein Umstand, der gerade Clarke zur Entdekkung der Verschiedenheit der beiden Natron-Phosphate Veranlassung gab. Stromeyer *), indem er durch Analysen dieser Salze das Verhältniſs zu ermitteln suchte, glaubte zu finden, daſs sich diese Säuren characteristisch durch eine verschiedene Sättigungscapacität von einander unterscheiden, welche, in Folge kleiner Unrichtigkeiten in den analytischen Resultaten, so ausfiel, daſs 100 Th. Phosphorsäure 306,338 Th. Silberoxyd, und 100 Th. Paraphosphorsäure 504,412 Silberoxyd sättigen, d. h. daſs die Quantität Basis, welche die eine sättigte, sich zu der Quantität, welche von der anderen gesättigt

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. I. 135.

wird, wie $1:1\frac{2}{3}$ verhalte. Dabei hatte jedoch Stromeyer nicht bedacht, daſs beim Glühen das Natronphosphat vom Paraphosphat in das Phosphat, ohne Aenderung im Sättigungsverhältniſs, übergeht, und daſs eigentlich $\frac{2}{3}$ vom Natron hätten frei werden müssen. Heſs *) machte sogleich darauf aufmerksam, daſs Stromeyer's analytische Resultate wenig vom Verhältniſs im neutralen und basischen phosphorsauren Silber, $= 1:1\frac{1}{2}$, abwichen. Bei den Versuchen, die ich auf Veranlassung der bei der Analyse der Traubensäure erhaltenen Resultate anstellte, glaubte ich auch das Verhalten der Silbersalze prüfen zu müssen **). Ich fand dann, daſs die Phosphorsäure 3 verschiedene Verbindungen mit Silberoxyd gibt, ein Biphosphat, ein Sesquiphosphat und ein neutrales Phosphat. Das erstere dieser Salze erhält man, wenn man mit einer Auflösung von frisch geglühter Phosphorsäue salpetersaures Silberoxyd fällt. Es ist ein weiſses Pulver, welches beim Auswaschen langsam zersetzt wird. Bei +100° erweicht es, backt zusammen, und etwas darüber flieſst es zu einer wasserklaren Masse, die nach dem Erkalten und Erstarren zerspringt und wie Glas aussieht. Seine Zusammensetzung wird durch $\dot{A}g\dddot{P}$ ausgedrückt. Das zweite entsteht, wenn das vorhergehende, noch feucht, in warmes Wasser gelegt, und damit, unter beständigem Umrühren, allmählig bis zum Kochen erhitzt wird. Es klebt dabei zu einer terpenthinartigen Masse zusammen. Für sich schmilzt es viel schwerer als das vorhergehende. Seine Zusammensetzung ist $\dot{A}g^3\dddot{P}^2$. — Das neutrale Phosphat

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 71.

**) Kongl Vet. Acad. Handl. 1830. p. 1.

entsteht, wenn man das Natronphosphat mit einem Silbersalz fällt, welches vor der Auflösung geschmolzen war, und also keinen Ueberschuſs an Salpetersäure enthält. Es ist nicht wie das vorhergehende nach dem Schmelzen klar, sondern unklar, emailartig. Seine Zusammensetzung ist $\dot{A}g^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$. Das gelbe Silber-Paraphosphat ist, nach den schon vor längerer Zeit von mir darüber angestellten Analysen, $= \dot{A}g^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$. — Ich versuchte auch, ob nicht neutrale oder saure Verbindungen von Silberoxyd mit Arseniksäure hervorzubringen seien; allein ohne Erfolg. Eine Auflösung von frisch glühend geschmolzenem arseniksauren Natron gibt mit salpetersaurem Silberoxyd eine braune Verbindung, die, nach einer damit angestellten Analyse, $\dot{A}g^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ ist. Da es mir möglich schien, daſs schon die Auflösung selbst das Salz in ein Paraarseniat zu verwandeln vermöchte, so rieb ich das geschmolzene arseniksaure Natron zu Pulver, und übergoſs und vermischte es mit einer ziemlich concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd; allein der gebildete Niederschlag war braun, wie vorher.

Verbindungen der Chlorüre mit Ammoniak.

P e r s o z *) hat verschiedene Verbindungen zwischen wasserfreien Chlorüren und Ammoniak beschrieben, und indem es ihm merkwürdig zu sein scheint, daſs diese Verbindungen in bestimmten Verhältnissen vor sich gehen, glaubt er durch diese Versuche den Beweis gefunden zu haben, daſs das Chlor, wenn es sich mit brennbaren Körpern verbindet, gleich dem Sauerstoff Säuren bilde. Er untersuchte folgende Verbindungen.

Chlorkiesel mit *Ammoniak* ist eine weiſse

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 315.

Masse, von der er sich ausdrückt: qui resiste à la chaleur. Es ist schwer einzusehen, ob darunter feuerbeständig zu verstehen sei, was sie ganz gewiſs nicht ist. In 100 Th. besteht sie aus 62,441 Chlorkiesel und 37,559 Ammoniak. Nach Persoz's Berechnung besteht sie aus 1 Atom Chlorkiesel und 6 At. Ammoniak. Allein er nimmt das Atomgewicht des ersteren $\frac{1}{3}$ von dem, was es nach der Formel $SiCl^3$ ist, wie wir es annehmen, und das Atomgewicht des Ammoniaks zur Hälfte von dem, was es nach der Formel NH^3 ist, und folglich zu $\frac{1}{4}$, was die Quantität Ammoniak wiegt, die in Verbindungen die Quantität einer anderen Basis ersetzt, die 1 Atom Sauerstoff enthält. Die Gründe zu dieser Berechnungsart hat Dumas in einigen seiner früheren Abhandlungen gegeben. Nach unserer Art zu rechnen, fällt die Atomzahl zu $SiCl^3 + 9NH^3$ aus. Eine solche Zusammensetzung scheint nicht wahrscheinlich. Wenn man annehmen kann, daſs sich das Resultat dem richtigen Verhältniſs genähert habe, so wäre die Formel $SiCl^3 + 4NH^3$.

Chloraluminium mit *Ammoniak* = 72,36 : 27,61; die corrigirte Formel = $AlCl^3 + 3NH^3$.

Arsenikchlorür u. *Ammoniak* = 84,097 : 15,903; Formel $AsCl^3 + 2NH^3$ oder $AsCl^3 + NH^3$.

Phosphorchlorür u. *Ammoniak* = 67,024 : 32,976 = $PCl^3 + 4NH^3$.

Chlortitan und *Ammoniak* = 65,86 : 34,14 = $TiCl^2 + 3NH^3$. Hier ist ausdrücklich hervorzuheben, daſs die Rechnung nicht vollkommen mit dem Resultat übereinstimmt, wenn man nicht Dumas's beweislich weniger richtiges Atomgewicht des Titans der Berechnung zu Grund legt, in welchem Falle der Gehalt an Chlortitan zu 65,8 ausfällt. Dieſs beweist, daſs entweder Dumas's Atomgewicht rich-

Digitized by Google

tig ist, oder das Persoz sein Resultat nach demjenigen Atomgewicht eingerichtet hat, zu dem er das gröſste Vertrauen hatte. Uebrigens stimmt Persoz's Versuch durchaus nicht mit dem von H. Rose im Jahresb. 1831, p. 153., angeführten überein.

Zinnchlorid und *Ammoniak* = 79,556 : 20,444 = $SnCl^2 + 2NH^3$. Rose fand nur halb so viel Ammoniak = 89,08 : 10,92. (A. a. O.)

Antimonsuperchlorid und *Ammoniak* = 74 : 26 = $SbCl^5 + 3NH^3$.

Chromsuperchlorid und *Ammoniak*, Mittelzahl = 79,5 : 20,5, Formel = $CrCl^3 + 2NH^3$.

Persoz fand ferner, daſs Chlorzink, Antimonchlorür, Zinnchlorür, die Chlorüre von Uran, Wismuth, Quecksilber und das Chlorid von Kupfer, die sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht mit Ammoniak verbinden, sich damit beim Erwärmen vereinigen, und halb so viel Ammoniak aufnehmen, als erforderlich wäre, um mit dem Chlor Salmiak zu geben.

Ueber denselben Gegenstand hat H. Rose *) Versuche angestellt, mit Resultaten, ähnlich denen von Persoz.

Chlorcalcium und *Ammoniak* = 100 : 118,96. Die Formel wird $CaCl + 4NH^3$. Es dauert lange, ehe die Sättigung vollständig ist; die Verbindung ist pulverförmig und zu dem 20fachen Volum vom Salz aufgequollen; in Wasser vollkommen löslich. Beim gelinden Erhitzen entweicht das Ammoniak.

Chlorstrontium und *Ammoniak* = 100 : 84,52 = $SrCl + 4NH^3$.

Chlornickel - Ammoniak = 100 : 74,84 = $NiCl + 3NH^3$. Weiſs, mit einem schwachen Stich in's

*) Poggendorff's Annal. XX. 154.

Violette; hinterläſst Nickeloxydhydrat ungelöst. Gibt beim Erhitzen etwas Salmiak und reducirtes Nickel; das meiste Ammoniak geht frei fort.

Chlorkobalt-Ammoniak = 100 : 52,43 = $CoCl + 2NH^3$. Weiſs, mit einem schwachen Stich in's Röthliche. Wasser bildet damit Salmiak und grünes Kobaltsuperoxyd.

Chlorkupfer-Ammoniak = 100 : 73,70 = $CuCl + 3NH^3$. Dunkelblau, stark aufgequollen, in Wasser löslich. Gibt beim Erhitzen Ammoniak, Salmiak und Cu^2Cl.

Chlorblei-Ammoniak = 100 : 9,31 = $PbCl + 3NH^3$.

Chlorsilber-Ammoniak = 100 : 17,91 = $AgCl + 3NH^3$.

Quecksilberchlorür-Ammoniak = 100 : 7,38 = $HgCl + NH^3$. Schwarz, aber nach Austreibung des Ammoniaks wieder weiſs werdend.

Quecksilberchlorid-Ammoniak = 100 : 6,80 = $HgCl + NH^3$. In Wasser unlöslich, unverändert sublimirbar. Wird von Kalihydrat nicht zersetzt, aber schwach gelblich.

Antimonchlorür-Ammoniak = 100 : 8,19 = $SbCl^3 + NH^3$. Entsteht, wenn man das geschmolzene Salz im Gas erkalten läſst. Fest, spröde, in der Luft nicht feucht werdend; verliert das Ammoniak beim Erhitzen.

Chlorbaryum und *Chlorstrontium* verbinden sich nicht mit Ammoniakgas.

Quecksilberbromid-Ammoniak = $HgBr + NH^3$. Verhält sich wie das Chlorid-Doppelsalz.

Quecksilberjodid-Ammoniak = 100 : 7,01 = $HgI + NH^3$. Weiſs, verliert leicht sein Ammoniak und wird wieder roth.

Quecksilbercyanid-Ammoniak. Der Ammo-

Digitized by Google

niakgehalt wurde nicht mit Genauigkeit bestimmt. In Wasser löslich, zersetzt sich beim Erhitzen unter Zurücklassung des Cyanids.

Verbindungen von Sauerstoffsalzen mit Ammoniak.

Rose dehnte diese Versuche auch auf die Sauerstoffsalze aus, und fand, daſs viele derselben mit den Haloïdsalzen die Eigenschaft gemein haben, in wasserfreiem Zustande Ammoniakgas in bestimmten Verhältnissen zu absorbiren, die jedoch für die verschiedenen Salze ebenfalls veränderlich sind, so daſs man nicht von dem Absorptionsvermögen des einen Salzes auf das eines anderen schlieſsen kann. Gleich den Ammoniak-Verbindungen der Haloïdsalze werden sie eben so von Wasser zersetzt, wie es mit der Auflösung des einfachen Salzes durch zugegossenes Ammoniak der Fall sein würde, und beim Erhitzen geben sie theils bloſs Ammoniak, theils in Verbindung mit Producten des zersetzten Salzes, wie z. B. die meisten schwefelsauren Salze etwas schwefligsaures Ammoniak geben. Mehrere dieser Salze fand Rose in solchen Verhältnissen mit Ammoniak verbunden, daſs sie in ganzen Atomzahlen nur nach einfachen Ammoniak-Atomen gerechnet werden können, nach denen folgende Angaben gemacht sind: schwefelsaures Manganoxydul nimmt auf 4, schwefelsaures Zinkoxyd 5, schwefelsaures Kupferoxyd 5, schwefelsaures Nickeloxyd 6, schwefelsaures Kobaltoxyd 6, schwefelsaures Kadmiumoxyd 6, schwefelsaures Silberoxyd 2, salpetersaures Silberoxyd 6. — Folgende Salze wurden versucht und nahmen kein Ammoniakgas auf: schwefelsaure Talkerde, salpetersaures Natron, salpetersaure Baryterde, phosphorsaures Kupferoxyd und zweifach chromsaures Kali.

Rose glaubt, man könne diese Verbindungen von Ammoniak mit Haloïdsalzen als Salze betrach-

Digitized by Google

ten, in denen das Ammoniak Basis, und das Haloïdsalz Säure sei. Es möchte jedoch wenig passend sein, Chlorcalcium oder Chlorstrontium mit einer Säure zu vergleichen. Dagegen betrachtet er die Verbindungen der Sauerstoffsalze mit Ammoniak analog ihren Verbindungen mit Wasser. Ich sehe aber keinen hinreichenden Grund zu einer so verschiedenen Vergleichung. Das Ammoniak ist eine Basis und eine starke Basis, und ich finde keine Ursache, warum man diese Salze nicht für analog mit denjenigen betrachten soll, wo sich eine Basis zu einer vorher neutralen Verbindung addirt, und offenbar gehören sie zu der eigenen Klasse von Salzen, in deren Zusammensetzung das Ammoniak als solches, und nicht als ein Oxyd von Ammonium eingeht.

Beschreibung von Bromüren.

Berthemot *) hat verschiedene Bromüre untersucht. *Bromstrontium* krystallisirt in langen Nadeln, verwittert in trockner Luft, und ist ohne Zersetzung schmelzbar. *Bromaluminium* krystallisirt aus einer sehr concentrirten Lösung in kleinen Gruppen feiner und kurzer Nadeln. In der Luft zerflieſst es, und gibt beim Glühen Bromwasserstoffsäure und Thonerde. *Bromberyllium* krystallisirt äuſserst schwierig und zerflieſst in der Luft. *Bromzirconium* bildet unregelmäſsige Krystallkörner; beide werden in der Hitze zersetzt. *Ceriumbromür* krystallisirt nicht und zerflieſst, schmilzt, bei abgehaltener Luft, ohne Zersetzung, gibt aber bei Luftzutritt ein in Wasser unlösliches basisches Bromür. *Manganbromür* ist zerflieſslich, kann aber in kleinen, weiſsen Krystallen erhalten werden, wenn man eine sehr concentrirte warme Auflösung erkalten

*) Journal de Pharmacie. XVI. 649.

läſst. Bei abgehaltener Luft geschmolzen, wird es nach dem Erkalten weiſs, mit einem Stich in's Rothe. Bei Luftzutritt wird es im Schmelzen vollkommen zersetzt. Bei den Versuchen mit den Brom-Verbindungen des Eisens unterschied Berthemot nicht richtig zwischen Bromür und Bromid. *Bromkobalt* ist zerflieſslich. Eine verdünnte Lösung ist roth, eine concentrirte violett, und das wasserfreie Salz, welches in der Weiſsglühhitze schmilzt, ist grün. *Bromnickel* krystallisirt in schmutzig weiſsen Nadeln und wird in der Luft feucht. Bei voller Glühhitze sublimirt sich das trockne Salz in gelben, glänzenden Schuppen, die nun, ganz wie Chlornickel, in Wasser schwer löslich sind. Findet bei der Sublimation Luftzutritt statt, so wird es zersetzt. *Bromzink* ist farblos, zerflieſslich, und kann in einer krystallinischen Masse erhalten werden; schmilzt in der Rothglühhitze zu einem farblosen Liquidum und sublimirt sich bei etwas höherer Temperatur. *Bromkadmium* krystallisirt aus einer warmen concentrirten Auflösung in langen, verwitternden Nadeln. Es schmilzt zuerst in seinem Krystallwasser, trocknet dann ein, schmilzt hierauf wieder und sublimirt sich bei anfangendem Glühen ohne Rückstand. *Uranbromid* krystallisirt in gelben, platten, zerflieſslichen Nadeln, die, nach Austreibung ihres Krystallwassers, orangeroth werden. Das *Kupferbromid* verhält sich sowohl im Aeuſseren, als in seinen übrigen Verhältnissen, wie das Chlorid. Das *Kupferbromür* erhält man durch Erhitzen des Bromids, wobei Brom entweicht und das schmelzbare Bromür zurückbleibt. Auch entsteht es, wenn man gasförmiges Brom über glühendes Kupfer streichen läſst, welches dasselbe sogleich absorbirt. In einem Glasgefäſse soll sich das Bromür ohne Veränderung stark erhitzen lassen,

Digitized by Google

aber in einem offenen Platintiegel soll es sich verflüchtigen und die Flamme dabei grün färben, mit Zurücklassung von nur wenigem Kupferoxyd. Diese Angabe wäre näher zu prüfen. Von Schwefelsäure wird es, selbst nicht im Kochen angegriffen, von Salzsäure wird es aufgelöst. *Bromchrom* ist grün und im Wasser löslich. Von diesen Brom-Verbindungen sind die mit Zink, Nickel, Kobalt, Kadmium und Eisen, in Alkohol und Aether löslich.

Entdeckung von Chlor in Bromüren.

Berthemot *) hat gefunden, daſs eine Auflösung von Quecksilberbromid durch chromsaures Kali nicht gefällt wird, was dagegen mit dem Chlorid der Fall ist. Diesen Umstand benutzt er auf folgende Weise zur Entdeckung eines Chlorgehalts in Bromüren. Das Bromür wird in trockner Gestalt mit trocknem schwefelsauren Quecksilberoxyd und Mangansuperoxyd (?) gemengt, und zur Sublimation von Quecksilberchlorid und Bromid erhitzt. Wird nun das herausgenommene Sublimat mit einer Lösung von chromsaurem Kali bestrichen, so bekommt es, wenn es Chlorid enthält, hier und da rothe Punkte. Auf nassem Wege fällt er die Auflösung des Bromürs mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in einem Gemenge von Brom und Wasser auf, und prüft, ob mit chromsaurem Kali ein Niederschlag entsteht. Es wäre zu versuchen, ob man nicht von einem Chlorür, wenn es eine kleine Menge Bromür enthält, nach demselben Plane zuletzt einen unausgefällten Quecksilbergehalt erhielte, der entweder nach der Eintrocknung des Salzes sublimirt, oder aus einer Auflösung durch Schwefelwasserstoff ge-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 108.

Digitized by Google

fällt werden könnte, und dadurch ein Mittel zur genauen Bestimmung eines Bromgehalts abgäbe.

Entdeckung von Jod in Chlorüren.

Brandes *) hat gezeigt, daſs, wenn es sich darum handelt, ein Gemenge von Chlorür und Jodür quantitativ zu analysiren, der Niederschlag mit Quecksilberchlorid eine ausgezeichnete Stelle einnimmt, da ein Gemenge von 1 Gran Jodkalium mit 5 Gran Kochsalz, in 6000 Gran Wasser aufgelöst, eine deutlich rothe Trübung gibt; in 10000 Gran Wasser aufgelöst, ist keine Reaction mehr sichtbar. Ungefähr eben so empfindlich ist auch Bleizucker; allein der Niederschlag aus einem Gemenge von Clorür und Jodür ist ein Gemenge von zwei basischen Salzen, wobei jedoch das Chlorür allein keine Reaction gibt, wenn man 1 Th. Salz in mehr als 250 bis 300 Th. Wasser auflöst.

Chlorigsaure Salze.

Winckler und Schweinsberg **) haben Versuche und Ansichten über die Natur des Chlorkalks oder der Verbindung, die durch Sättigung von Kalkhydrat mit Chlorgas entsteht, mitgetheilt. Sie ziehen daraus den Schluſs, die richtige Ansicht von der Natur dieser Verbindung sei die vor einiger Zeit von Raab geäuſserte, daſs sie nähmlich eine Verbindung von Chlorcalcium mit Calciumsuperoxyd sei, welches beim Bleichen reducirt werde. Von allen Hypothesen über die Natur dieser Verbindung ist diese die einzige, deren Unrichtigkeit positiv und leicht zu beweisen ist; denn Calciumsuperoxyd, mit Salzsäure vermischt, gibt niemals Chlor, sondern Wasserstoffsuperoxyd; Chlorkalk dagegen entwickelt damit Chlor in Menge.

---

*) Dessen Archiv. XXXIII. 256.

**) Buchner's Repertorium. XXXIV. 67 u. 81.

Digitized by Google

Verbindungen zwischen Salzen auf trocknem Wege.

Berthier *) hat die im Jahresb. 1830, p. 150., erwähnten Versuche, durch Schmelzen Salze zu vereinigen, die sich auf nassem Wege entweder nicht verbinden, oder sich gegenseitig zersetzen, fortgesetzt. Fluſsspath, mit einer gleichen Atomzahl schwefelsaurem Baryt zusammengeschmolzen, schmolz nicht vollkommen und war nach dem Erkalten sehr krystallinisch. Mit der halben Anzahl wurde die Masse flüssig, und im Bruch etwas krystallinisch, schwach durchscheinend. Fluſsspath schmolz leicht mit der halben, gleichen und doppelten Atomenzahl Gyps zusammen, aber nicht vollständig mit der vierfachen Anzahl. Zu gleicher Atomenzahl schmolz die Masse am leichtesten und wurde im Bruch sehr krystallinisch. Eben so leicht schmolz Fluſsspath mit einer gleichen, doppelten und 4fachen Atomenzahl schwefelsauren Bleioxyds zusammen. Ein Zusatz von etwas Kalkerde beeinträchtigte nicht die Flüssigkeit der Masse, weil das Bleioxyd, welches dabei abgeschieden wurde, mit der Masse zusammenschmolz. Ein Gemenge von Fluſsspath mit allen drei Sulfaten schmolz sehr leicht. Fluſsspath und schwefelsaures Kupferoxyd, zu gleichen Atomgewichten, schmelzen in der Glühhitze zusammen, und geben nach dem Erstarren eine blaſs ziegelrothe, im Bruch stark krystallinische Masse, aus der Wasser das Kupfersalz auflöst. Bei einem höheren Hitzgrade wird das Kupfersalz unter Entweichung von Schwefelsäure zersetzt, und es bleibt ein Gemenge von Fluſsspath und Kupferoxyd zurück. Auch mit schwefelsaurem Eisenoxyd schmilzt Flusspath leicht zusammen, wiewohl gleich darauf das Eisensalz seine Säure zu verlieren anfängt. Es schmilzt ferner mit der halben und

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 296.

und gleichen Atomenzahl schwefelsauren Natrons zusammen, und auch mit Borax. Die Chlorüre von Natrium, Baryum und Blei können, jedes für sich, mit gleichen Atomgewichten schwefelsauren Natrons, Bleioxyds und Baryterde zusammenschmelzen; Chlorcalcium mit Gyps zu gleichen Atomzahlen, und mehrere dieser Gemische schmelzen wieder unter einander zusammen.

Aber nicht allein diese Salze lassen sich zu klaren Flüssigkeiten zusammenschmelzen, auch Schwefelbasen vereinigen sich im Schmelzen mit Sauerstoffsalzen; so z. B. schmolz Schwefelnatrium mit einem gleichen Atomgewicht schwefelsaurer Baryterde, und umgekehrt, Schwefelbaryum mit schwefelsaurem Natron zusammmen. Schwefelbaryum und schwefelsaurer Baryt verbanden sich nicht. Ferner schmelzen zusammen Fluorüre mit Chlorüren; gleiche Atomzahlen von Fluorcalcium und Schwefelcalcium, von Fluorbaryum und Schwefelcalcium schmelzen zusammen, werden aber nicht völlig flüssig. Nach dem Erkalten bekommt die Masse eine Kaffeefarbe und blättrigen Bruch. Dieselbe bekommt man durch Zusammenschmelzen von schwefelsauren Salzen mit Fluorüren und Kohle. Fluorcalcium mit der gleichen Atomenzahl Gyps im Kohlentiegel zusammengeschmolzen, gibt eine farblose krystallinische Masse, in der Schwefelcalcium enthalten ist. Indeſs läſst sich Fluſsspath nicht mit den Schwefelverbindungen der eigentlich sogenannten Metalle zusammenschmelzen. Chlorbaryum und Schwefelbaryum, zu gleichen Atomgewichten, schmelzen zu einer rothen Masse zusammen. Mit dem doppelten Atomgewicht der Schwefelbase schmolz die Masse nicht vollständig.

Mit diesen Versuchen wurde beabsichtigt, zu

untersuchen, auf welche Weise diese Körper in den Schlacken enthalten sind, und Berthier zog aus seinen Versuchen das Resultat, daſs mehrere dieser Gemische geeignet seien zum Gieſsen von Statuen, Basreliefs, Vasen und anderen Zierathen, die an Unvergänglichkeit mit Marmor wetteifern, und Sculpturarbeit in Stein vollkommen gleichen würden. Als Massen der Art schlägt er vor:

a) 80 Th. wasserfreien Gyps und 20 Th. Fluſsspath.

b) 70 Th. schwefelsaurer Baryt und 30 Th. Fluſsspath.

c) 90 Th. schwefelsaures Blei und 10 Th. Fluſsspath.

d) 25 Th. gebrannten Gyps, 20 Th. schwefelsauren Baryt, 40 Th. schwefelsaures Bleioxyd und 15 Th. Fluſsspath *).

Saures schwefelsaures Kali.

Wenn man, nach Mitscherlich **), Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kali in richtigem Verhältniſs zu einem sauren Salze zusammenschmilzt, so verbindet sich wasserhaltige Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kali, und ist dieses Salz nun als ein Doppelsalz von schwefelsaurem Wasser mit schwefelsaurem Kali zu betrachten, bestehend aus 34,61 Kali, 58,80 Schwefelsäure und 6,59 Wasser. Dieses Wasser läſst die Säure beim Erhitzen nicht eher fahren, als in dem Augenblicke, wo das Salz von der Hitze zersetzt wird. Dieses Verhalten war es,

---

*) Zufolge von Versuchen, die Hr. Geheimebergrath Frick nach diesen Vorschriften in ziemlich groſsem Maaſsstabe angestellt hat, scheinen diese Gemische keinesweges zu der von Berthier vorgeschlagenen Anwendung tauglich zu sein. (Verhandlungen des Vereins zur Beförd. d. Gewerbfleiſses in Preuſsen. 1831. Sept. u. Oct.) W.

**) Poggendorff's Annal. XVIII. 152.

welches zu der schönen Erklärung des Vorgangs bei der Destillation der Schwefelsäure, deren ich schon oben erwähnte, Veranlassung gab. Es geht daraus ferner hervor, daſs man durch Destillation von saurem schwefelsauren Kali keine wasserfreie Schwefelsäure erhalten kann, sondern daſs, da ein Theil der Säure in Sauerstoffgas und schweflige Säure zersetzt wird, der unzersetzt überdestillirende Theil Säure wasserhaltiger als gewöhnliche Schwefelsäure sein muſs. In diesem Falle verhält sich das saure schwefelsaure Kali ganz anders, wie das saure Natronsalz, welches wasserfreie Schwefelsäure in Menge gibt.

Isomorphe Kalisalze.

Mitscherlich *) hat die Krystallform und Winkel der vier isomorphen Salze des schwefelsauren, selensauren und chromsauren Kali's, ohne Wasser, und des schwefelsauren Ammoniaks mit 2 Atomen Wasser näher untersucht. In Betreff der Einzelnheiten dieser Beschreibung muſs ich auf Mitscherlich's Abhandlung verweisen, von der ich hier nur den Schluſs anführen will: „Daſs selensaures, schwefelsaures und chromsaures Kali isomorph sind, hat darin seinen Grund, daſs sie aus einer gleichen Anzahl Atomen zusammengesetzt sind. Daſs auch schwefelsaures Ammoniak hierher gehört, folgt jedoch nicht allein daraus, daſs es die beschriebene Krystallform hat, was für zufällig gehalten werden könnte, sondern es wird besonders dadurch erwiesen, daſs das Ammoniak mit 2 Atomen Wasser in schwefelsauren Doppelsalzen, welche die Form der Kalisalze haben, das Kali vertritt; auch bilden selbst andere Säuren isomorphe Salze mit Kali und Ammoniak. Daſs das Ammoniak, mit 2 Atomen

*) A. a. O. pag. 168.

Digitized by Google

Wasser verbunden, mit Kali isomorph ist, oder was dasselbe ist, daſs die Form, worin Kali krystallisirt, auch dadurch entstehen kann, daſs sich ein Ammoniakkrystall mit zwei Wasserkrystallen zusammenlegt, ist eine Thatsache, die einen neuen Weg für Forschungen eröffnet, der uns weiter führen wird, als die Resultate, die aus der Isomorphie derjenigen Körper hervorgehen, bei denen die Atomen-Anzahl der einfachen Bestandtheile gleich ist. Solcher Beispiele von isomorphen Körpern (in denen die Atomen-Anzahl der Elemente nicht gleich ist) gibt es sehr viele. Salpetersaures Natron ist isomorph den kohlensauren Salzen von Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul, Eisenoxydul und Zinkoxyd. Dagegen ist salpetersaures Kali isomorph mit den kohlensauren Salzen von Baryterde, Strontianerde und Bleioxyd, und mit dem kohlensauren Kalk im Arragonit, woraus folgen würde, daſs sich in dieser Hinsicht salpetersaures Natron zu salpetersaurem Kali verhielte wie Kalkspath zu Arragonit, so daſs auch Kali und Natron isomorph sein würden, wovon man jedoch noch kein Beispiel hat, weder bei künstlichen noch natürlichen Verbindungen, wenn man diejenigen ausnimmt, die zum regulären System gehören. Die groſse Anzahl von Verbindungen, deren Krystallformen zum regulären System gehören, kann man ebenfalls, ungeachtet ihrer verschiedenartigsten Zusammensetzung, zu den Beispielen dieser Klasse von isomorphen Körpern rechnen. Diese Klasse ist von groſsem Interesse, weil sie uns zur Auflösung eines wichtigen Problems näher führt, nähmlich, wie man aus den Formen zweier Körper die Form der Verbindung herleiten und berechnen kann, welche sie mit einander bilden.“ Möge Gesundheit und Lebenszeit diesem vorzüglichen Naturforscher ge-

Digitized by Google

statten, die Geheimnisse der Natur in diesem wichtigen Bereiche, das er bisher allein und mit so glücklichem Erfolge betreten hat, recht weit zu enthüllen.

Jodsaures Kali in mehreren Sättigungsstufen.

Serullas *) hat mehrere Verbindungen von Jodsäure mit Kali entdeckt und analysirt. Setzt man zu einer Auflösung von Chlorjod in Wasser kaustisches oder kohlensaures Kali, mit der Vorsicht, daſs nicht alle Säure gesättigt wird, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und nach dem Erkalten setzt sich aus ihr ein Doppelsalz von eigener Zusammensetzung ab; es besteht nähmlich aus 1 Atom Chlorkalium, verbunden mit 1 Atom zweifach jodsaurem Kali $= KCl + K\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{I}^2$. Dieses Salz entsteht nicht, wenn die beiden Salze, woraus es besteht, mit einander vermischt und abgedampft werden, in welchem Falle jedes für sich krystallisirt. Allein man erhält es, wenn man zu einer Auflösung von jodsaurem Kali Salzsäure mischt. Wird zur Bereitung dieses Salzes ein so verdünntes Gemische genommen, daſs es sich nicht sogleich ausscheidet, und stehen gelassen, so krystallisirt es bald entweder in glänzenden durchsichtigen Tafeln oder sechsseitigen Prismen. Gewöhnlich bildet es gerade Prismen mit quadratischer Basis, deren Kanten durch Flächen vertreten sind, welche den Krystall mit einer vierseitigen Pyramide zuspitzen. In der Luft verlieren sie ihre Durchsichtigkeit. Zur Auflösung brauchen sie 18 bis 20 Th. Wassers von + 15°. Die Lösung röthet das Lackmuspapier. Geschieht diese Auflösung in der Wärme, so wird das Salz zersetzt, und es krystallisirt alsdann zuerst zweifach jodsaures Kali und nachher Chlorkalium. Ersteres bildet gerade Prismen mit rhombischer Basis und

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 113.

Digitized by Google

dietrischer Zuspitzung. Es ist weit schwerer löslich als das Doppelsalz, und braucht bei + 15° 75 Th. Wasser zur Auflösung.

Wird eine warme gesättigte und neutrale Auflösung von jodsaurem Kali mit einer Säure in einiger Menge versetzt, sei es Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, und bei einer Temperatur von + 25° langsam verdunsten gelassen, so erhält man bald rhomboëdrische Krystalle von vorzüglicher Regelmäſsigkeit und vollkommener Durchsichtigkeit. Sie sind dreifach jodsaures Kali $= \dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{I}^3$; es braucht 25 Th. Wasser von + 15° zur Auflösung, und nimmt nach längerer Aufbewahrung allmählig eine röthliche Farbe an. Dasselbe Salz erhält man auch, wenn man das neutrale in einem hinlänglichen Ueberschuſs einer warmen Auflösung von Jodsäure auflöst.

Wenn die Flüssigkeit, welche nach der Zersetzung von jodsaurem Kali mit Schwefelsäure das eben erwähnte Salz abgesetzt hat, abgedampft wird, so erhält man daraus sehr regelmäſsige Krystalle eines Doppelsalzes, welches aus $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{I}^2 + \dot{K}\dddot{S}^2$ besteht, und welches beim Glühen Jod und Sauerstoffgas liefert, und reines, neutrales schwefelsaures Kali zurückläſst.

Mit jodsaurem Natron wurden weder saure noch Doppelsalze erhalten; hierauf gründet sich die oben angeführte leichte Darstellungs-Methode von Jodsäure.

Cyanursaures Kali.

In Betreff des *cyanursauren* Kali's bemerken Liebig und Wöhler *), daſs das aus reiner wässeriger Auflösung anschieſsende Salz stets *zweifach*

*) Poggendorff's Annal. XX. 377.

cyanursaures ist. In Wasser ist es sehr schwer löslich, und krystallisirt in glänzenden Würfeln. Beim Erhitzen schmilzt es und gibt Cyanursäure und ein weiſses, in Wasser unlösliches Sublimat, unter Zurücklassung von cyansaurem Kali. Das neutrale erhält man durch Auflösung von Cyanursäure in kaustischem Kali und Fällung der Lösung mit Alkohol, wobei es sich in Gestalt feiner, weiſser Krystallnadeln abscheidet. Bei der Destillation gibt es kohlensaures Ammoniak und hinterläſst cyansaures Kali. Durch Auflösung in Wasser wird es in Kalihydrat und zweifach cyanursaures Kali zersetzt, welches nachher herauskrystallisirt.

Verb. von Jodkalium mit arseniger Säure.

Emmet *) hat eine schwerlösliche Verbindung von Jodkalium mit arseniger Säure entdeckt, die sich in Gestalt eines weiſsen Pulvers abscheidet, wenn man eine Lösung von arsenigsaurem Kali mit Jod, oder eine Lösung von arseniger Säure mit Jodkalium versetzt. Der Gehalt an arseniger Säure braucht dabei nicht auf 2 p. C. vom Gewicht der Flüssigkeit zu gehen. 100 Th. kochendes Wasser lösen 5 Theile dieser Verbindung auf, wovon sich beim Erkalten fast wieder die Hälfte absetzt. Bei einer Temperatur von ungefähr 330° wird sie zersetzt. Nach Emmet besteht sie aus 63,3 p. C. arseniger Säure und 36,7 p. C. Jodkalium. Ein bestimmtes Verhältniſs fehlt indessen hierbei. Jedenfalls verdient diese Verbindung eine nähere Untersuchung.

Arsenikhaltiges Kochsalz.

Sowohl in der Gegend von Sézanne, Dep. la Marne, als auch zu Paris hat man eigene, sehr ernstliche Krankheits-Zufälle entstehen sehen, deren Ursache anfangs nicht bekannt war, von denen es

*) Silliman's Journal, XVII. 349.

Digitized by Google

sich aber nachher ergab, daſs sie von dem Gebrauche einer Kochsalzsorte herrührten, worin bei der desfalls angestellten Untersuchung nicht allein ein ungewöhnlicher Gehalt an Jodnatrium, sondern auch ein Gehalt an arseniger Säure gefunden wurde, der bis zu $\frac{1}{4}$ Gran auf die Unze ging. Die erstere dieser Einmengungen schrieb man einer betrügerischen Beimengung von solchem Kochsalze zu, welches aus der Mutterlauge von der Sodabereitung aus Varec gewonnen wird, und welches Jodnatrium enthält, und der Arsenikgehalt wurde anfänglich einem arsenikhaltigen Kochsalze zugeschrieben, welches die Gerber mit ausländischen Häuten bekommen sollen; allein es zeigte sich bald, daſs die Gerber ihr Salz selbst kaufen, und noch dazu anderes einkaufen. Man fand dann, daſs das Kochsalz auch mit Gyps verfälscht zu werden pflegt, der von den Gypshändlern unter dem Nahmen Soude à melanger au sel verkauft wird *). Allein gepulverter Gyps wird auch von diesen Händlern, aus unbekannten Gründen, sehr oft mit etwas weiſsem Arsenik vermischt. Man vermuthet, daſs durch einen Miſsgriff eine Portion des letzteren Gemenges als Verfälschungsmaterie des Kochsalzes verkauft worden sei.

Phosphors. Natron-Lithion.

In Betreff der Löslichkeit des phosphorsauren Natron-Lithions hat Brandes **) gefunden, daſs 1 Th. dieses Salzes bei + 15° 1396 Th. Wassers, bei + 60° 1233 Th., und bei + 100° 951 Th. bedarf.

Zusammensetzung des Glases.

Dumas ***) hat eine Untersuchung über verschiedene der gewöhnlicheren Glassorten mitgetheilt.

*) Journal de Ch. medic., VI. 458.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, II. 350.

***) Annal. de Ch. et de Ph. XLIV. 144.

Digitized by Google

Das allgemeine Resultat davon ist, daſs der gröſsere Theil der Glassorten aus Quadrisilicaten von Kalkerde und Kali besteht, oder von Kalkerde und Natron, in veränderlichen relativen Proportionen, und in der Regel mehr oder weniger gemengt mit Trisilicat von Thonerde, welche letztere theils von dem Kieselsand und Feldspath, hauptsächlich aber von den Glashäfen herrührt, worin das Glas geschmolzen wird. Diesen Thonerdegehalt fand er zwischen 10 und 2 Procent variirend. In diesen Glasarten beträgt der Gehalt der Kieselerde 68 bis 69 Procent. Quadrisilicate von Kali und Kalk mit wahrscheinlich zufälligen Einmengungen von Trisilicat von Thonerde sind: böhmisches Glas und Crownglas. Quadrisilicat von Kalk und Natron sind das französische Fenster- und Spiegelglas. Das Bouteillenglas dagegen besteht aus Bisilicat von Kalkerde (als Hauptbestandtheil), Thonerde, Eisenoxyd-Oxydul und Kali, welches letztere die geringste Menge ausmacht. Der Kieselerdegehalt darin beträgt ungefähr 50 p. C.

Sogenanntes Krystallglas ist aus Silicaten von Bleioxyd und Kali, mit oder ohne Kalk, zusammengesetzt; aber die Kieselerde darin enthält 6,8, bis 12mal den Sauerstoff der Basen. Sie enthalten keine Thonerde, wenigstens fanden sie weder Dumas noch Berthier darin. Flintglas ist Quadrisilicat von Kali und Bleioxyd, und die Analyse zeigte, daſs es ziemlich genau 2 At. Quadrisilicat von Kali auf 3 At. Quadrisilicat von Bleioxyd enthielt. Straſs scheint 1 At. Quadrisilicat von Kali auf 3 At. Quadrisilicat von Bleioxyd zu enthalten.

Eine ähnliche Untersuchung ist von Berthier*)

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 433.

Digitized by Google

angestellt worden; allein, wie fast a priori zu erwarten war, fand er die Zusammensetzung des Glases weniger genau mit bestimmten Atom-Verhältnissen übereinkommend, sondern variirend, wie es die gewöhnlichen, nicht nach theoretischen Principien gemachten Fabrications-Vorschriften vermuthen lassen. In sogenanntem weiſsen Glas fand er 69 bis 73 p. C. Kieselerde, Kalk und Kali oder Natron, oder beide, nebst ½ bis 2⅔ p. C. Thonerde. Im halbgrünen Glas war der Sauerstoff der Kieselerde zu dem der Basen wie 6:1, 5:1, 7:2 und 3:1. Im Bouteillenglas war das Verhältniſs fast allgemein wie 5:1, und der Kieselerdegehalt 59,6 bis 60,4. Krystallglas fand er zusammengesetzt aus $KS^8 + 2PS^8$, worin P Bleioxyd und die Exponentenzahlen die Sauerstoffmultipeln bedeuten. Diese, von einem geübten und genauen Analytiker erhaltenen Resultate zeigen, daſs die von Dumas angegebenen theoretischen Resultate nicht als allgemein geltend betrachtet werden können, sondern nur auf die von ihm untersuchten Fälle anwendbar sind, wobei jedoch der Unterschied zwischen beiden von 9 p. C. Kieselerde im Bouteillenglas bemerkenswerth ist.

Faraday *) hat ebenfalls eine ausführliche Untersuchung über Glas angestellt, allein in der doppelten Absicht, ein Glas zu erhalten, welches zugleich vollkommen homogen und frei von Streifen und Schlieren ist, und dabei ein hinlänglich groſses Strahlenbrechungs-Vermögen besitzt. Diese Streifen und Schlieren, hauptsächlich für optische Gläser ein so unangenehmer Fehler, kann man vollkommen mit den Streifen vergleichen, die entstehen, wenn man

*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 85.

einen zuckerhaltigen Branntwein mit Wasser vermischt. Würde dieses Gemische im Augenblick erstarren, so würde die Masse in dieser Hinsicht dasselbe Verhalten wie Glas zeigen. Es rührt dieſs also davon her, daſs zwei flüssige Körper von ungleicher strahlenbrechender Kraft nicht gleichförmig, mit einander vermischt werden, was bei dem Glase Schwierigkeiten hat, da es sich nur in syrupartigem Fluſs befindet, und dabei unauflöslich vom Tiegel auflöst, also niemals gleichförmig gemischt erhalten werden kann. Diesen Miſsstand hat Faraday dadurch gehoben, daſs er das Glas in Platin schmilzt, und die nöthige strahlenbrechende Kraft erhält er durch Anwendung von Bleioxyd, Borsäure und Kieselerde, alle in hohem Grade von Reinheit, als den Materialien, woraus das Glas zusammengeschmolzen wird. Ich berühre diesen Gegenstand nicht weiter, da er im Uebrigen rein technisch ist.

Zersetzung des oxals. Ammoniaks durch Destillation.

Dumas *) hat die Zersetzungs-Producte von der trockenen Destillation des oxalsauren Ammoniaks untersucht, und gefunden, daſs dabei erhalten wird: zuerst Wasser, darauf Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Kohlenoxydgas, Cyangas, eine feste krystallinische, grauweiſse Masse zu ungefähr 4 bis 5 Procent vom Gewicht des angewandten Salzes, und als Rückstand eine geringe Menge einer leichten Kohle. Die grauweiſse Masse ist ein früher nicht bekannt gewesener Körper, den Dumas *Oxamid* genannt hat, aus den Anfangsbuchstaben der Wörter Oxalsäure und Ammoniak. — Nach dem Herausnehmen zeigt das Oxamid hier und da braune Flecken, die von einer moderartigen, stickstoffhaltigen Substanz herrühren. Es wird zu Pulver ge-

Oxamid.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 129.

rieben und gut ausgewaschen, und bildet dann ein schmutzig weiſses Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt, und weder sauer noch alkalisch reagirt. Es ist flüchtig und läſst sich in einem offenen Gefäſse leicht sublimiren, indem es sich als eine verworren krystallinische Masse oder in Pulverform absetzt. In einer Retorte sublimirt, wird es groſsentheils zersetzt und hinterläſst eine voluminöse und leichte Kohle. In Wasser ist es wenig auflöslich. Kochendes Wasser nimmt etwas auf, welches sich aber beim Erkalten in Flocken absetzt, die eine verworrene Krystallisation zeigen. Mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, entwickelt es ein Gasgemenge aus gleichen Volumen Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, und die Schwefelsäure enthält alsdann Ammoniak. Mit kaustischem Kali digerirt, gibt es Ammoniakgas, und das Kali verbindet sich mit Oxalsäure, aber nicht mit einer Spur von Kohlensäure. Es enthält Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältniſs wie im Cyan, wie es auch bei dem oxalsauren Ammoniak der Fall ist. Durch Verbrennung mit Kupferoxyd fand Dumas, daſs 100 Th. Oxamid 26,95 Kohlenstoff und 31,67 Stickstoff enthalten. Den Sauerstoff berechnete er aus der Menge von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, die durch Schwefelsäure aus einer gewissen Menge Oxamid entwickelt wurden, und den Wasserstoff aus dem Ammoniak, das bei der Zersetzung mit Kali erhalten wurde. Diese Methode, die Dumas tout à fait rigoureuse nennt, gab 54,7 Sauerstoff und 6,3 Wasserstoff, wovon 19,62 Th. Wasser abgezogen werden müssen, welche bei Einwirkung der Säure und des Alkali's vom Oxamid zersetzt wurden, worauf denn 36,79 Sauerstoff und 4,54 Wasserstoff bleiben. Hiernach entsteht die

Digitized by Google

Formel $\bar{N}H^2\bar{C}O^2$. Da verwittertes oxalsaures Ammoniak $= \dot{\bar{N}}H^4\ddot{\bar{C}}$ oder $\bar{N}H^3\ddot{\bar{C}} + \dot{H}$ ist, so ist es klar, daſs das Oxamid, durch Hinzufügung von 2 At. Wasser, in oxalsaures Ammoniak verwandelt werden könnte. Dumas stellt mehrere Ansichten auf, wie die Bestandtheile im Oxamid zu binären Verbindungen zusammengepaart gedacht werden können; ich übergehe sie und verweise im Uebrigen auf den später folgenden Artikel Harnstoff in diesem Bericht.

Löslichkeit des kohlensauren Baryts in Wasser.

De Saussure *) hat die Löslichkeit des künstlich dargestellten kohlensauren Baryts untersucht und gefunden, daſs bei + 20° bis 25° 10000 Th. Wasser 2,4 Th. kohlensaure Baryterde auflösen.

Desgl. des schwefelsauren Strontians.

Brandes **) hat die Löslichkeit der schwefelsauren Strontianerde in Wasser untersucht; nach ihm braucht sie bei + 12° 15029 Th. Wassers zur Auflösung, aber bei + 100° nur 3544 Th. — Andrews ***) fand, daſs sich 1 Th. schwefelsaure Strontianerde in 3600 Th. reinen Wassers auflöst. Dieſs stimmt mit Brandes's Angabe für 100° überein, und scheint anzudeuten, daſs bei einer niedrigen Temperatur das Wasser nur langsam so viel von jenem Salze auflöst, als es aufgelöst behalten kann.

Gyps.

Im vorigen Jahresb., p. 139., führte ich die verschiedenen Erklärungsarten des Umstandes an, daſs nicht aller Gyps nach dem Brennen gleich stark erhärtet. Payen †) hat durch Versuche darzuthun gesucht, daſs Gay-Lussac's Ansicht die richtigere sei. Er brachte das Pulver von künstlichem unge-

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV, 24.

**) Brandes Archiv. XXXIII. 62.

***) Philos. Magaz. and Annals etc. VII. 406.

†) Journal de Chimie med. VI. 285.

Digitized by Google

brannten Gyps unter eine starke Presse. Dieser gibt nach dem Brennen und Begieſsen mit Wasser eine unbedeutend zusammenhängende Masse; nachdem aber ein Cylinder von 11 Centim. Durchmesser einem Druck von 150,000 Kilogrammen ausgesetzt und darauf gebrannt worden war, wurde Gyps von gleicher Härte mit dem gewöhnlichen natürlichen erhalten.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

Eine ganz interessante Untersuchung über die verschiedenen Verhältnisse, in denen sich schwefelsaures Zinkoxyd mit Krystallwasser verbinden kann, ist von Kühn *) angestellt worden; er fand nicht weniger als 4 solcher Verbindungs-Verhältnisse, nähmlich 1 Atom Salz mit 7, 5, 2 und 1 Atom Wasser. Es ist bekannt, daſs das gewöhnliche regelmäſsig krystallisirte Salz 7 At. enthält. Kühn fand, daſs, wenn dieses Salz im Wasserbade so lange getrocknet wird, als es noch etwas verliert, nicht mehr als 6 Atome Wasser, oder 0,3772 vom Gewicht des Salzes weggehen, daſs also das so behandelte Salz noch 1 Atom oder 0,0628 zurückbehält, welches erst im Glühen entweicht. Hierdurch ist also das erste und letzte Verhältniſs in der Reihe erhalten. Das zweite, welches nach meinen älteren Versuchen **) der gewöhnliche Wassergehalt des Zinksalzes wäre, konnte jedoch selbst nicht dadurch erhalten werden, daſs man das Salz sich während des Abdampfens in der Wärme absetzen lieſs. — Da bei meinem Versuche ausdrücklich angeführt steht, daſs das Salz in einem Platintiegel erhitzt wurde, jedoch nicht bis zum Glühen, und der Verlust sehr nahe mit dem übereinstimmt, den es nach

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, III. 300.

**) Afhandl. i Fysik, Kemi etc. V. 151.

Digitized by Google

Kühn's Angabe bei 100° verliert, so besteht der Fehler in meinem Versuche deutlich darin, daſs dabei nicht die zur Austreibung allen Wassers erforderliche Temperatur angewandt wurde, aus Besorgniſs, damit zugleich einen Theil der Säure auszutreiben *). Indessen glückte es Kühn, diesen Wassergehalt hervorzubringen, indem er Pulver des siebenatomigen Salzes mit Weingeist von 0,86 spec. Gewicht kochte. Das Pulver backt dabei zu einer harten Masse zusammen, deren Bruch krystallinisch ist und Fettglanz hat. Von Wasser wurde dieses Salz langsam aufgenommen. Sein procentischer Gehalt an Krystallwasser ist 0,36, was genau 5 Atomen entspricht. Das Salz mit 2 Atomen wurde auf zweierlei Weise erhalten, theils durch Behandlung des gepulverten 7atomigen mit wasserfreiem Alkohol, theils durch Fällung der concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit concentrirter Schwefelsäure. Es enthält 18$\frac{1}{3}$ p. C. Wasser.

Basisches schwefelsaures Zinkoxyd und Kupferoxyd.

Zu einer Untersuchung, deren Endresultat sicherlich von groſsem Interesse werden wird, hat Kühn den Grund gelegt durch Analyse des basischen schwefelsauren Zinkoxyds und des basischen schwefelsauren Kupferoxyds. Aus den Untersuchungen, die wir über die Multipeln der Base in basischen schwefelsauren Salzen besitzen, haben wir allen Grund anzunehmen, das gewöhnliche Verhältniſs sei die Multiplication der Basis mit 3, so daſs Säure und Basis gleich viel Sauerstoff enthalten. Kühn hat nicht weniger als 17 Analysen mitgetheilt, unter denen die meisten 1 Atom Schwefel-

*) Der bequeme Gebrauch der Spirituslampe war damals noch nicht bekannt, und auſser der Sandkapelle und dem Kohlenfeuer blieb mir keine Wahl.

Digitized by Google

säure auf 4 Atomen Zinkoxyd geben, und dabei mit Wassergehalten von so veränderlichem Verhältniſs zur Quantität der Basis, daſs man deutlich sieht, daſs in diesen Fällen verschiedene Umstände die Fällung von wenigstens zwei Verbindungen veranlassen, die, wenn nicht im Uebrigen, wenigstens im Wassergehalte verschieden sind; auch wäre es möglich, daſs diese Niederschläge durch das Auswaschen in beständig abnehmendem Verhältniſs zersetzt werden. Natürlicherweise ist man hiermit nicht eher im Reinen, als bis man Methoden aufgefunden hat, welche constant ein und dasselbe Resultat geben.

Indem Kühn diese Versuche auf das basische schwefelsaure Kupferoxyd ausdehnte, fand er, daſs auch dieses aus 1 At. Säure, 4 At. Oxyd und 4 At. Wasser bestand.

Im letzten Jahresb., p. 147., erwähnte ich einiger Versuche von Brunner, die mich veranlaſsten, hierüber eine Untersuchung anzufangen, die jedoch durch andere Arbeiten unterbrochen wurde.

Brunner fand nähmlich, daſs aus schwefelsaurem Kupferoxydkali oder Kupferoxydammoniak durch Erwärmen ein basisches Salz gefällt wird, welches nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser ein grünes Pulver zurücklieſs, ähnlich dem gewöhnlichen basischen Kupferoxydsalze, welches er aber aus $\dot{C}u^{15}\dddot{S}^{4} + 4\dot{H}$ zusammengesetzt fand. Dagegen bekam er $\dot{C}u^{3}\dddot{S} + 3\dot{H}$, als schwefelsaures Kupferoxyd mit Oxydhydrat digerirt wurde. — Es schien mir, daſs, wenn Brunner's Untersuchung ein richtiges Resultat gegeben habe, aller der Niederschlag von basischem Salz, den Kali oder Ammoniak in schwefelsaurem Kupferoxyd bewirken, nach dem Auswaschen eine gleiche Zusammensetzung ha-

haben müsse, und es ergab sich, daſs dieſs in der That der Fall war. Die Analyse zeigte, gleich Brunner's Analyse, daſs der Kupferoxydgehalt nicht völlig 4 Atome auf 1 Atom Säure betrug, und die Anzahl von Wasseratomen waren dennoch weniger nahe 4, aber stets mehr als 3. Dieses Verhältniſs blieb in mehreren Analysen constant. Offenbar bestehen also diese Niederschläge nicht aus einer Verbindung, sondern aus wenigstens zweien. Da aber beide in Wasser unlöslich sind, so läſst sich nicht auf directem Wege ausmitteln, welche sie sind. Es ist hier ein ähnliches Verhältniſs wie beim Grünspahn, der bei einer Temperatur von + 80° Wasser verliert, und sich durch eine gleiche Vertheilung in zwei andere Salze verwandelt; von diesen aber läſst sich das eine durch Wasser ausziehen. Ohne Zweifel wird durch ein näheres Studium der Bildungsperiode dieser basischen Salze der Weg zur Auflösung des Räthsels aufgefunden werden.

Schindler *) hat ebenfalls Untersuchungen über basisches schwefelsaures Zinkoxyd angestellt, deren Resultat in einer Hinsicht mit dem von Kühn übereinstimmt, in einer anderen davon abweicht. Er fand, daſs, wenn ein Theil schwefelsaures Zinkoxyd zu Oxyd ausgefällt, und dieses dann mit einer Lösung von 1 Th. schwefelsauren Zinkoxyd in ganz wenigem Wasser digerirt wird, das Oxyd sich auflöst, und die Auflösung ein Salz enthalten muſs, welches aus 1 Atom Schwefelsäure und 2 Atomen Zinkoxyd bestehen muſs. Hierdurch wird die Krystallisation des Salzes verhindert; wird es aber stark gekocht, oder mit Wasser verdünnt, oder freiwillig

*) Geiger's Magazin. Aug. 1830. p. 181.

verdunsten gelassen, so trübt es sich, und das, was sich absetzt, hat in allen dreien Fällen ungleiche Zusammensetzung. Die Verbindung, die sich allmählig absetzt, fand Schindler in langen, biegsamen Nadeln krystallisirt und aus $\dot{Z}n^4 \dddot{S} + 10\dot{H}$ zusammengesetzt. Aus der gekochten Auflösung dagegen setzten sich glänzende Blättchen ab, die er aus $\dot{Z}n^4 \dddot{S} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt fand; und was durch Verdünnung erhalten wurde, bildete einen leichten und voluminösen Niederschlag, und war $\dot{Z}n^8 \dddot{S} + 2\dot{H}$. Dieses und das vorhergehende Salz wurden durch Glühen in neutrales Salz, das sich durch Wasser ausziehen lieſs, und in Zinkoxyd verwandelt. Dieſs konnte zur Vermuthung Anlaſs geben, daſs die basischen Salze Verbindungen von Hydrat und neutralem Salz seien; indem man das Hydrat zerstört, wird das neutrale Salz frei. Hiermit mag es sich verhalten, wie es will, das Angeführte zeigt hinlänglich, daſs in dieser Materie noch Manches zu thun übrig bleibt, wenn wir eine klare Kenntniſs davon bekommen sollen.

Cyanzink-Ammonium.

Corriol und Berthemot *) haben eine Bereitungsmethode des Cyanzinks beschrieben, die darin besteht, daſs man Zinkoxyd mit wäſsriger Cyanwasserstoffsäure vereinigt. In Betreff der Sicherheit, das Präparat gesättigt und frei von überschüssigem Zinkoxyd zu bekommen, ist sie aber gewiſs nicht der Methode vorzuziehen, nach der man die Cyanwasserstoffsäure mit Kalk sättigt und alsdann mit Chlorzink fällt. Sie fanden auſserdem, daſs man durch Auflösen von Cyanzink in kaustischem Ammoniak beim freiwilligen Verdunsten Cyanzink-Am-

*) Journal de Pharmacie, XVI. 444.

monium in rhombischen Prismen erhalte, die in der Luft verwittern.

Basisches schwefelsaures Kadmiumoxyd.

Kühn *) hat das basische schwefelsaure Kadmiumoxyd untersucht, welches durch unvollständige Ausfällung des neutralen Salzes mittelst Alkali entsteht. Nach ihm besteht es aus 72,601 Kadmiumoxyd, 19,297 Schwefelsäure und 8,099 Wasser, und er gibt dafür die Formel $\dot{C}d^2\dddot{S}+\dot{H}$. Allein der Schwefelsäuregehalt ist 3 Proc. zu gering, und der Wassergehalt um eben so viel zu hoch. Ein anderes, durch Glühen erhaltenes Salz kam näher mit der Formel überein, nähmlich $\dot{C}d = 72,009$, $\dddot{S} = 21,958$ und $\dot{H} = 6,033$; allein wie können 6 Procent Wasser in einem geglühten Salze enthalten sein, welches durch die Hitze die Hälfte seiner Säure verloren hat?

Basisches Chloreisen.

Phillips **) hat das basische Eisensalz untersucht, welches sich bildet, wenn Eisenchlorid mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat gesättigt wird. Dieses basische Salz ist mit dunkelrother Farbe in Wasser löslich, und wird weder durch Verdünnung, noch durch Erhitzung zersetzt, wohl aber durch Abdampfung zur Trockne. Von Kaliumeisencyanür wird es braungrün gefällt. Bringt man noch mehr Eisenoxydhydrat in die Flüssigkeit, so vereinigt sich das lösliche basische Salz damit zu einem noch basischeren, welches sich niederschlägt. Auch wird es niedergeschlagen durch Zumischung von ganz wenig Salzsäure zu jener Auflösung. Diese Fällung beruht nur darauf, daſs es durch andere Salze, in diesem Falle durch neutrales Eisenchlorid, ausgefällt

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 344.

**) Philos. Magaz. etc. VIII. 406.

Digitized by Google

wird. Phillips schlug 1000 Gran einer Auflösung dieses Salzes, die 1,017 spec. Gewicht hatte, durch Kali nieder, und erhielt 15,5 Gr. Eisenoxyd, und aus der gefällten Flüssigkeit 6 Gran Chlorsilber. Dieſs stimmt sehr nahe mit $\text{FeCl}^3 + 4\dddot{\text{Fe}}$.

Jodsaures Eisenoxydul.

Geiger und Walter *) haben über jodsaures Eisenoxydul Versuche angestellt. Wird eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes mit aufgelöstem jodsauren Kali vermischt, so entsteht anfangs kein Niederschlag, weil das jodsaure Eisenoxydul nicht allein ein wenig in Wasser, sondern besonders in der Eisenoxydulsalz-Lösung, von der es umgeben ist, auflöslich ist. Wird aber zur Flüssigkeit so viel jodsaures Kali gemischt, daſs sie zuletzt mit jodsaurem Eisenoxydul gesättigt ist, so bilden neue Zusätze einen fleischrothen Niederschlag, der jodsaures Eisenoxydul ist. Dieses Salz ist in reinem Wasser ziemlich schwer löslich, aber leicht löslich in einer Auflösung von Eisenvitriol. Wird eine solche Auflösung erwärmt, so oxydirt sich das Eisenoxydul auf Kosten der Jodsäure zu Oxyd, und schlägt sich als basisches jodsaures Eisenoxyd mit bräunlich orangerother Farbe nieder, während das reducirte Jod in der Flüssigkeit frei wird. — Das jodsaure Eisenoxyd ist ein weiſses, schwer lösliches Pulver, das nach Geiger 500 Th. Wasser zur Auflösung bedarf; diese wird ebenfalls durch längeres Erhitzen zersetzt und setzt ein basisches Salz ab.

Kohlensaures u. basisches schwefelsaures Eisenoxyd.

Soubeiran **) hat die Natur der Verbindungen untersucht, die entstehen, wenn eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd mit kohlensaurem Kali versetzt wird. Hierbei entsteht zu-

---

*) Geiger's Magaz. 1830. p. 253.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 325.

erst ein rother Niederschlag, ohne daſs sich Kohlensäuregas entwickelt; allein er löst sich bald wieder auf, und zwar unter Entwickelung von Kohlensäuregas. Schlägt man auf diese Weise alles Eisen nieder, so sieht man, daſs, so oft sich ein neuer Niederschlag bildet, jedesmal auch dasselbe statt findet. Dieser Umstand beweist, daſs die Kohlensäure wirklich einen Augenblick lang mit dem Eisenoxyd verbunden ist, aber sogleich wieder vollständig davon entweicht, wie bekannt ist.

Wenn man mit Zumischung von kohlensaurem Kali aufhört, ehe der Niederschlag beständig zu werden anfängt, d. h. während noch unverändertes schwefelsaures Eisenoxyd in der Flüssigkeit enthalten ist, und vermischt nun diese mit Alkohol, so schlägt sich ein hell rothgelbes Salzpulver nieder. Diese eigene Verbindung löst sich wieder mit dunkelrother Farbe in Wasser auf, setzt aber nach einer Weile einen hellgelben Ocker ab, von dem sich beim Kochen der Flüssigkeit noch mehr bildet, wie dieſs mit allen gesättigten Eisenoxydsalzen der Fall ist. Nach einer Analyse von Soubeiran stimmt die Zusammensetzung dieses Salzes mit folgenden Atomenzahlen überein: $\dot{K} + 1\frac{1}{3}\dddot{Fe} + 4\dddot{S} + 10\dot{H}$. Vergleicht man dieſs mit Brunner's Resultat der Analyse des durch Erwärmung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Kali entstehenden Niederschlags (Jahresb. 1831, p. 147.), so findet man, daſs das Verhältniſs zwischen dem Sauerstoff in den beiden Basen, und zwischen diesem und dem Sauerstoff in der Säure ganz dasselbe ist, nähmlich das des Kali's zu dem des Oxyds $= 1:4$, und das der Basen zu dem der Säure $= 5:12$. Versucht man hieraus ein einigermaſsen rationelles Verhältniſs ab-

zuleiten, so wird es für das Kupfersalz $\dot{K}\dddot{S} + 3\dot{Cu}\dddot{S} + \dot{Cu}\bar{H}^4$, und für das Eisensalz $3(\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\bar{Fe}}\dddot{S}^3) + \dddot{\bar{Fe}}\bar{H}^{30}$. In beiden ist der ganze Wassergehalt der Verbindung zu dem des Hydrats gelegt. Ausgedehntere Untersuchungen werden zeigen, ob die Uebereinstimmung zwischen diesen beiden Verbindungen auf einem allgemein geltenden Verhältniſs beruht, zufolge dessen neutrale Doppelsalze mit dem Hydrat der einen Basis bestimmte Verbindungen geben können.

Das basische Salz, welches sich beim Erhitzen der Auflösung des vorhergehenden Salzes absetzt, war nach der Analyse $\dddot{\bar{Fe}}\dddot{S} + 3\bar{H}$. Der Niederschlag dagegen, welcher durch kohlensaures Kali in schwefelsaurem Eisenoxyd gebildet wird und zurückbleibt, wenn das Salz nicht mehr den Niederschlag auflösen kann, ist dasselbe basische Salz, welches aus 59 Eisenoxyd, 30 Schwefelsäure und 10 Wasser besteht. Durch einen Irrthum in der Rechnung gibt Soubeiran dafür die Formel $\dddot{\bar{Fe}}\dddot{S} + 2\dddot{\bar{Fe}}\bar{H}^6$; offenbar ist es von dem vorigen nur dadurch verschieden, daſs es nur halb so viel Wasser enthält, und läſst sich mit Grund durch die Formel $2\dddot{\bar{Fe}}\dddot{S} + 3\bar{H}$ repräsentiren.

Crocus Martis aperitivus.

Soubeiran hat ferner das dunkelbraune Eisenoxydhydrat analysirt, welches sich bildet, wenn das auf nassem Wege bereitete kohlensaure Eisenoxydul sehr lange in feuchter Luft liegt. Er fand, daſs es stets etwas Kohlensäure enthalte; bei seinem Versuche waren nach 3 Monaten noch 8,3 Procent Kohlensäure zurückgeblieben. Auſserdem fand er 71,4 Oxyd und 20 Wasser, und in ersterem keine Spur von Oxydul. Er hält das Salz für ein Gemenge von einem eigenen Eisenoxydhydrat, $\dddot{\bar{Fe}}\bar{H}^3$,

mit einem basischen Eisenoxydcarbonat, in welchem sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 3 : 4 verhalte, oder es entstehe dasselbe Salz, wenn das Oxydul des neutralen Salzes in Oxyd verwandelt werde. Allein wenn ein solches existirt, so ist nicht einzusehen, warum nicht Alles entweder in dieses Subcarbonat, oder Alles in Hydrat verwandelt wird. Wahrscheinlicher ist es, hier eine Verbindung in bestimmtem Verhältniſs anzunehmen. Mit Annahme eines geringen Fehlers, z. B. eines kleinen Kieselerde-Gehalts im kohlensauren Kali, stimmt das Resultat der Analyse mit der Formel $\dddot{Fe}\ddot{C}^3 + \dddot{Fe}\dot{H}^3$ überein.

Lösliches Berlinerblau.

Robiquet *) hat zu beweisen gesucht, daſs die Substanz, die ich vor mehreren Jahren unter dem Nahmen basisches Berlinerblau beschrieben habe, und die sich nach geschehener Oxydation in Wasser löst, eigentlich nicht eine solche Verbindung von Berlinerblau mit Eisenoxyd sei, für die ich sie gehalten habe, sondern daſs alles Berlinerblau, welches niedergeschlagen wird, ungleich zusammengesetzt sein könne, in Folge ungleicher Beimischungen von Cyankalium, von dem es sich selten so auswaschen lasse, daſs man nicht nach seiner Verbrennung Spuren von Kali unter dem Eisenoxyd fände; und er hat Versuche angestellt, die zeigen, daſs das lösliche Berlinerblau eigentlich nur dann entsteht, wenn man zur Fällung eines Eisenoxydsalzes Cyaneisenkalium im Ueberschuſs anwendet; ein Umstand, den man auch in meinen Angaben vorgeschrieben findet. Wenn ich auch die Richtigkeit der Behauptung, daſs das Berlinerblau, zufolge seiner gewöhnlichen

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 279.

Bereitungsart, gewöhnlich Cyankalium enthält, und die längst bekannte Thatsache anerkenne, daſs der weiſse Niederschlag, der von Cyaneisenkalium in einem Eisenoxydulsalze gebildet wird, Cyankalium in wirklicher chemischer Verbindung zu enthalten scheint, so ist es doch von der anderen Seite eben so sicher, daſs das Berlinerblau nicht wesentlich Cyankalium enthält, da es auf mannigfaltige Weise davon frei erhalten werden kann, wie z. B., indem man gesättigtes Eisenchlorid in eisenhaltige Blausäure tropfen läſst; und daſs die aus einem Eisenoxydulsalze gefällte weiſse Cyanür-Verbindung, die in dem Maaſe, als sie sich an der Luft oxydirt, blau und in Wasser löslich wird, Eisenoxyd in wesentlicher chemischer Verbindung enthält, da sie sich ohne Zurücklassung von Eisenoxyd in Wasser auflöst, und die blaue Lösung von Schwefelwasserstoffgas mit schwarzer Farbe gefällt wird, ohne daſs sich dabei eisenhaltige Blausäure bildet.

Schwefelsaures Manganoxydul.

Nach Untersuchungen von Brandes *) kann sich das schwefelsaure Manganoxydul, gleich dem Zinksalz, in mehreren Verhältnissen mit Wasser verbinden, nähmlich mit 2, 3, 4, 5, 6 und 7 Atomen. Die letztere Verbindung erhält man, wenn man eine Auflösung des Salzes bei einer nicht $+ 6^{\circ}$ übersteigenden Temperatur krystallisiren läſst. Die anderen erhält man durch Behandlung dieses Salzes mit Alkohol. Dasselbe ist so leicht löslich, daſs es bei $+ 6^{\circ}$ kaum einen Theil, und bei $+ 50^{\circ}$ nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Theil Wassers zur Auflösung bedarf; allein beim Kochpunkt der Lösung, nähmlich bei $+ 100^{\circ}$ bis 101°, ist es viel weniger löslich als bei $+ 6^{\circ}$, und trübt sich daher, klärt sich aber wieder beim

*) Poggendorff's Annal. XX. 556.

Digitized by Google

Erkalten. Das Salz mit 7 Atomen Wasser schmilzt schon bei + 18°. Wird die geschmolzene Masse gekocht, entweder für sich oder unter 55procentigem Alkohol, der sich nicht damit vermischt, so scheidet sich ein Salz ab, welches nur 2 At. Wasser enthält. Das wasserfreie Salz nimmt aus der Luft so lange Wasser auf, bis es 3 Atome enthält. Dieses letztere scheidet sich auch während des Concentrirens einer Lösung in der Wärme ab, entweder in kleinen Krystallkrusten oder als Pulver. Das Salz mit 7 Atomen verwittert bei + 10° bis 12°, und enthält dann nur 6 Atome; aber bei einer Temperatur von + 18° behält es nur 4 Atome zurück. Das Salz mit 5 Atomen Wasser entsteht, wenn man das 7atomige mit wasserfreiem Alkohol behandelt, unter der Temperatur, wobei es schmilzt; nach einigen Tagen und öfterem Umschütteln bleibt die Verbindung mit 5 Atomen Wasser zurück. Ueber + 20° erhitzt, bildet sich die mit 4 Atomen. Es wäre jedoch sonderbar, wenn das erstere nicht auf einer unvollständigen Ausziehung des Wassers beruhte, dessen Menge zufälligerweise 5 Atomen nahe kam.

Die Angabe von Pfaff *), daſs es zwei Salze von schwefelsaurem Manganoxydul gebe, von denen das eine farblos, und das andere blaſs rosenroth sei, hat Brandes bestätigt gefunden. Das rothe Salz bekam er sowohl mit 4 als mit 7 Atomen Krystallwasser, im letzteren Falle nur etwas blasser. Das weiſse wurde erhalten, indem Schwefelsäure mit Braunstein, bis zur Verjagung der überschüssigen Säure gekocht, die Masse dann aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wurde. Es war voll-

*) Jahresbericht 1830, p. 178.

kommen farblos, dabei durchsichtig und neutral, und enthielt 4 Atome Krystallwasser. Die von Pfaff angegebene Verschiedenheit im Neutralitäts-Zustande fand Brandes nicht bestätigt, so wenig auch ich sie, wie ich schon im Jahresb. 1830 anführte, finden konnte. — Wie mehrere andere Chemiker, hält Brandes die rothe Farbe für eine Folge der höheren Oxydation der Base, die dabei nur als färbende Substanz wirke; allein dieser Vorstellung muſs ich auf das Bestimmteste widersprechen; denn bei den Versuchen, die ich zur Ausmittelung des Atomgewichts des Mangans anstellte, und wobei ich sowohl das Chlorür als das schwefelsaure Salz rosenroth bekam, sättigte ich diese darum mit Schwefelwasserstoff, in der Absicht, sie farblos zu erhalten; dieſs geschah aber nicht, weder in der Wärme noch im Sonnenschein *). Wenn also, wie ich nicht zweifle, Brandes Angabe richtig ist, daſs das farblose und das rosenrothe Salz gleiche Zusammensetzung haben, so ist dieſs wieder ein neues Beispiel von isomerischen Verhältnissen.

---

*) Wenn es auſserdem noch eines Beweises gegen jene Meinung bedürfte, so wäre anzuführen, daſs ich beide Salze, das vollkommen farblose und das rosenrothe, in scharfen und groſsen Krystallen, neben und auf einander gewachsen, in einer und derselben Auflösung angeschossen erhielt. Wurde diese, sehr concentrirte Auflösung bis zum Kochen erhitzt, so wurde sie in einen dicken Brei verwandelt, indem sich daraus in groſser Menge ein gelbliches Pulver niederschlug, welches mir wasserfreies Salz zu sein schien. Die von Brandes beobachtete Trübung des 7atomigen Salzes beim Kochen mag wohl eigentlich darin ihren Grund haben, daſs bei dieser Temperatur in der Auflösung ein Salz mit einem anderen Wassergehalt entsteht, welches schwerer löslich ist und sich daher ausscheidet. W.

Digitized by Google

Basisches salpetersaures u. Chlor-Wismuth.

Nach der Analyse von **Phillips** *) ist der Niederschlag, den Wasser in salpetersaurer Wismuth-Lösung bewirkt, $\dddot{\mathrm{Bi}}\,\dddot{\ddot{\mathrm{N}}}$ ohne Wasser. Der in derselben Auflösung mit Kochsalz bewirkte Niederschlag war $\mathrm{Bi\,Cl^3} + 2\dddot{\mathrm{Bi}} + 3\dot{\mathrm{H}}$. Folglich war in beiden Salzen 1 Atom des neutralen Salzes mit 2 Atomen Oxyd verbunden. Aus dem ersten Salze wurde die Säure durch Kochen mit Kalkhydrat ausgezogen, der überschüssige Kalk durch Kohlensäure niedergeschlagen, und die Menge des salpetersauren Kalks bestimmt. Im letztern wurde das Chlor mit Kalk ausgezogen und durch Silbersalz gefällt.

Basisches Chlorquecksilber.

Soubeiran **) und **Phillips** ***) haben das schwarze, öfters krystallinische, basische Quecksilberchlorid analysirt, welches, nach ihren übereinstimmenden Resultaten, $\mathrm{Hg\,Cl} + 3\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}$, ohne Wasser ist.

Cyanquecksilber u. Doppelsalz mit Chlorkalium.

Desfosses †) hat eine neue Bereitungsweise des Cyanquecksilbers beschrieben: Man löse 1 Th. Cyaneisenkalium in 8 Th. Wassers, und koche die Auflösung mit 2 Th. gepulvertem schwefelsauren Quecksilberoxyd; nach 10 Minuten wird sie kochendheiſs filtrirt und gibt beim Erkalten 1 Theil Quecksilbercyanid. Wird die übrige Flüssigkeit zur dicken Masse abgedampft und mit Alkohol gekocht, so erhält man noch $\frac{1}{4}$ Cyanid. Ist das Gemische nach beendigtem Kochen blau, so ist noch etwas schwefelsaures Quecksilber zuzusetzen.

Wird, nach demselben, eine Lösung von 1 Th.

---

*) Phil. Mag. etc. VIII. 409.

**) Journal de Pharm. XVI. 662.

***) Phil. Mag. VII. 131.

†) Journ. de Chim. med. VI. 261.

Cyankalium mit einer Lösung von 3 Th. Quecksilberchlorid vermischt und zum Verdunsten hingestellt, so schieſst daraus ein Doppelsalz in kleinen, weiſsen Schuppen an, welches nach der Analyse $Hg\overline{Cy} + K\overline{Cl} + \dot{\overline{H}}$ ist. Ein anderes Doppelsalz wurde erhalten, als salpetersaures Quecksilber (die Oxydationsstufe ist nicht angegeben) mit Cyankalium vermischt und stehen gelassen wurde. Das sich absetzende Salz bildete weiſse, glimmerartige Schuppen und war $Hg\overline{Cy} + Hg\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{\overline{H}}$.

Chlorsilber durch Chlor geschwärzt.

Wird, nach Cavalier's *) Angabe, in eine gesättigte Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak Chlorgas geleitet, so wird das niederfallende Chlorsilber violett, sobald das Chlor den Silbergehalt niedergeschlagen hat. Dieser violette Niederschlag wurde bei der Untersuchung eben so wie gewöhnliches Chlorsilber zusammengesetzt gefunden. Auf einen kleinen Gehalt an Silberoxyd, das einzige, was man als Ursache der Farbe vermuthen könnte, wurde er nicht untersucht.

Borsaures Silberoxyd.

H. Rose **) hat das borsaure Silberoxyd untersucht, welches aus einer Lösung von Borax durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. In seiner Zusammensetzung ist es nicht proportional mit dem Borax, sondern es besteht aus $\dot{A}g^2\dddot{B}$. Demnach behält das Salz in der Lösung die Hälfte der Borsäure zurück. Diese Affinität des Salzes in der Lösung zur Borsäure geht so weit, daſs, wenn man die Flüssigkeit vor der Fällung mit 30- bis 40mal so viel Wasser verdünnt, als der Borax zur Auflösung bedarf, alle Säure in der Flüssigkeit bleibt

---

*) Journal de Pharmacie, XVI. 552.

**) Poggendorff's Annal. XIX. 153.

Digitized by Google

und reines Silberoxyd niederfällt. Wie die Verbindung in der Flüssigkeit entstehe, ist nicht untersucht, allein dasselbe geschieht auch bei Fällung mit schwefelsaurem Silberoxyd. Daſs sie nicht allein vom Wasser abhängig sei, ist daraus ersichtlich, daſs das borsaure Silber in vielem Wasser aufgelöst und noch mehr verdünnt werden kann, ohne zersetzt zu werden.

Chlorgold-Kalium - Lithium u. Ammonium.

Johnston *) hat eine Abhandlung über doppelte Goldchloride mitgetheilt, worin er Analysen von diesen Salzen anführt, die er theils mit mir gemeinschaftlich (Jahresb. 1831, p. 152.), theils allein angestellt hat. Bei der Analyse vom Chlorgoldkalium, dessen Wassergehalt wir einzeln bestimmten, hatte Johnston 4 Atome Wasser, ich dagegen 5 Atome gefunden. Diese Abweichung kann äuſserst leicht entstehen, da das Salz sehr leicht verwittert, und es ist daher schwer zu entscheiden, wer von uns beiden das Salz am richtigsten getrocknet hat. Dieſs veranlaſste Johnston seinen Versuch zu wiederholen, und dabei fand er, daſs sein Resultat das richtige war. Ich will es nicht bestreiten, daſs nicht hier eine gröſsere Genauigkeit auf seiner Seite sein könne; indessen darf ich mir doch die eine Bemerkung erlauben, daſs wir beide denselben Goldgehalt haben, nähmlich 46,8 und er 46,73, und daſs eine einfache Rechnung zeigt, daſs ein Salz mit nur 4 Atomen Wasser ein Procent Gold mehr enthalten muſs, als wir beide gefunden haben, und daſs die von uns gefundene Zahl, so nahe genaue Beobachtungen gewöhnlich zu kommen pflegen, einem Goldgehalt in einem Salz mit 5 Atomen Wasser entspricht.

*) Ed. Journale of Science etc. N. S. III. 131. u. 291.

Digitized by Google

Chlorgoldlithium ist nach ihm zerflieſslich und zwar in dem Maaſse, daſs ein Kaligehalt im Lithionsalz dadurch zu entdecken war, daſs das Chlorgoldkalium zuerst anschoſs. Bei stärkerer Concentration wurden feine gelbe Nadeln erhalten, die schnell zerflossen.

Chlorgoldammonium schieſst aus einer mit Salmiak übersättigten Lösung in groſsen, gelben, durchsichtigen Blättern oder Tafeln an, die in der Luft und bei der Berührung ihre Durchsichtigkeit verlieren. Plötzlich erhitzt, schmelzen sie vor ihrer Zersetzung, allein bei vorsichtiger, lange fortgesetzter Erhitzung bleibt metallisches Gold in der Form der Krystalle zurück. Johnston fand darin den Wasser- oder den Ammoniak-Gehalt so variirend, daſs die Analysen niemals ganz übereinstimmende Resultate gaben. Die Zusammensetzung des Salzes war im Uebrigen einigermaaſsen übereinstimmend mit der Formel $\overline{N}H^4\,Cl + Au\,\overline{Cl}^3 + 2\overline{H}$, und es enthielt 52,66 p. C. Gold.

Johnston führt ferner an, daſs das Natrium- und Ammonium-Doppelsalz (aber nicht das Kaliumsalz), in Königswasser aufgelöst und bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, tief blutrothe Salzmassen geben, welche von Wasser mit Zurücklassung von etwas metallischem Gold aufgelöst werden. Die concentrirte Lösung setzt rothe zerflieſsliche Prismen ab, von denen die vom Ammoniaksalz schneller feucht werden; wird die Flüssigkeit bei gelinder Wärme weiter verdunstet, so erhält man rothe Würfel. — Eine nähere Untersuchung dieses Verhaltens muſs entscheiden, ob sich diese Salze von dem gewöhnlichen Salze unterscheiden, welches in der Wärme ebenfalls blutroth ist.

Digitized by Google

Chlorzink mit Platinchlorür.

Wenn man, nach Hünefeld *), in eine saure Auflösung von Platinchlorid Zink stellt und dasselbe wieder herausnimmt, noch ehe alles Platin niedergefallen ist, so erhät man nach dem Abdampfen der Auflösung kleine, glänzende, harte, hellgelbe Krystalle, die nach seiner Analyse eine Verbindung von Chlorzink mit Platinchlorür, $Zn\bar{Cl} + Pt\bar{Cl}$, ohne Wasser sind. Nach diesen schieſst das schon von Bonsdorff beschriebene Doppelsalz $Zn\bar{Cl} + Pt\bar{Cl}^2 + 6\dot{\bar{H}}$ an.

Basisches Chlorantimon.

Nach einer Analyse von Phillips **) besteht der Niederschlag, der durch Wasser in Butyrum antimonii bewirkt wird, aus $Sb\bar{Cl}^3 + 2\dddot{\bar{Sb}} + 3\dot{\bar{H}}$.

Chemische Operationen.
Silber-Controlle.

Seitdem zwischen verschiedenen Ländern ein freierer Austausch von gemünztem oder ungemünztem Silber statt findet, hat man Ursache gefunden, sich über die Verschiedenheiten in dem Gehalt an reinem Silber, wie er von offiziell ausgehändigten Controll-Scheinen angegeben worden ist, zu beklagen, indem dadurch zwischen Käufern und Verkäufern nicht selten Streitigkeiten entstanden. Dieser Umstand veranlaſste die französische Regierung, diesen Gegenstand durch eine Commission untersuchen zu lassen, an deren Spitze Chaptal stand, und wovon Gay-Lussac und d'Arcet Mitglieder waren und hauptsächlich die Untersuchung ausführten. Diese Commission hat einen Bericht herausgegeben, unter dem Titel: Documens officiels relatifs à la rectification en France du mode d'essai des matières d'or et d'argent généralement suivi en Europe, worin die Resultate ihrer Untersuchungen und Vor-

---

*) Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1830, III. 197.

**) Phil. Mag. etc. VIII. 408.

schriften einer Probirung nach einem ganz neuen Prinzipe enthalten sind. Durch Proben von Silberlegirungen eines im Voraus mit vollkommener Genauigkeit bekannten Gemisches, welches diese Commission an verschiedenen Orten von mehreren Controlleuren anstellen lieſs, erfuhr man:

1) Wurde Silber mit $\frac{1}{10}$ Kupfer legirt, also mit einem Gehalt von 0,9 feinem Silber, auf die gewöhnliche Weise mit Blei cupellirt, so gingen 4 bis 5 Tausendtheile vom Gewicht der Legirung an Silber verloren, und die Controlleure gaben den Gehalt zu 0,895 bis 0,896 an.

2) Bei den Legirungen, welche weniger Silber, zwischen 0,9 und 0,5 enthielten, wurde ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent Silber verloren. Dieser Verlust wurde geringer, sowohl wenn die Legirung an Silber reicher als 0,9, als auch wenn sie an Silber ärmer als 0,5 war, so daſs ein vollkommen reines Silber, und eines, welches nur 0,1 Silber enthielt, ohne Verlust cupellirt werden konnte.

3) Auſser diesen, von der Unvollkommenheit der Operationsweise abhängigen Abweichungen entstanden noch andere durch die von den Probirern bei der Ausführung angewandte, gröſsere oder geringere Genauigkeit; so wurde für ein Silber mit 0,9 Silbergehalt auf der Pariser Münze ein Controll-Schein auf 0,895, in Madrid auf 0,893, und in Neapel auf 0,891 erhalten.

Hieraus wurde also der Schluſs gezogen, es sei die Cupellations-Methode aus dem doppelten Grunde unzuverlässig, daſs sie, fehlerfrei ausgeführt, an und für sich einen unrichtigen Ausschlag gebe, und daſs nun dazu noch die Fehler hinzukommen, die aus unzureichender Genauigkeit begangen werden können. Es gebe indessen eine Methode, die-

sen

Digitized by Google

sen Abweichungen, die in der Natur der Operationsweise begründet sind, vorzubeugen, und die darin bestehe, daſs sich ein jeder Probirer genaue Legirungen von Silber und Kupfer mache, die z. B. auf 5 Procent reinem Silbergehalt zwischen dem Maximum und Minimum, was bei Proben vorkommt, variiren; daſs er bestimmt, wie groſs die Abweichungen sind, die er bei der von ihm angewandten Cupellationsmethode bekommt, und daſs er hiernach eine Tabelle construire, welche die Abweichungen der Methode für gegebene Silbergehalte bestimmt, und nach welcher alsdann das Resultat der gemachten Probe zu dem berichtigt wird, was sie hätte geben sollen. Allein auch dieſs sei nur ein Nothbehelf, denn wenn der Probirer die Probe das eine Mal heiſser gehen lasse als das andere Mal, wie es so leicht geschieht, so entstehe eine Verschiedenheit im Ausschlage, abhänging von der Verschiedenheit im Prozeſs, wofür die Tabelle keine Correction habe. Dieſs gab Veranlassung, eine neue Probirungs-Methode vorzuschlagen, deren Erfinder Gay-Lussac ist. Sie gehört zu derselben Art, wie die im vorigen Jahresb., p. 156., angeführte Analyse für den Borax, kann aber für die Silberprobe zu einer absoluten Genauigkeit gebracht werden, was bei dem Borax nicht möglich ist. Sie besteht in der Kürze in Folgendem: Man löst reines Kochsalz in destillirtem Wasser auf, in solcher Quantität, daſs 100 Grammen dieser Flüssigkeit gerade 2 Grammen aufgelösten reinen Silbers niederschlagen. Löst man nun 2 Grammen Legirung in Salpetersäure auf und findet, daſs z. B. $86\frac{3}{4}$ Grammen Flüssigkeit zur Ausfällung des ganzen Silbergehalts erforderlich waren, so beträgt dieser $86\frac{3}{4}$ Silber auf 100 Th. Legirung. Man braucht bloſs das Silber zu wiegen. Die Koch-

Digitized by Google

salzlösung wird mit einer graduirten Pipette gemessen. Die einzige Schwierigkeit bei der Operation besteht darin, genau zu finden, wann die Fällung aufhört, so daſs man von der Flüssigkeit nicht zu viel hinzufügt. Allein auch diese läſst sich durch einige Uebung beseitigen. Diese Probirungs-Methode ist bei der Ausführung so leicht und sicher befunden worden, daſs die französische Regierung auf der Münze ihre ausschlieſsliche Anwendung befohlen hat, und daſs sie von den Controllirungen, die in Frankreich einen unter der Aufsicht der Regierung stehenden, privaten Industrie-Gegenstand ausmachen, als sicherer und vortheilhafter freiwillig angenommen wurde. Wir erwarten übrigens ein Handbuch dieser Probirmethode, welches auf Befehl der französischen Regierung von Gay-Lussac herausgegeben werden soll.

Desrosnes Abdampfungs-Apparat.

Desrosnes *) hat einen Abdampfungsapparat für Extracte beschrieben, vermittelst dessen eine rasche Abdampfung durch eine groſse Oberfläche und bei ungefähr + 90° bezweckt wird. Die abzudampfende Flüssigkeit wird in einem von der Rechten zur Linken und von der Linken zur Rechten beständig abwechselnden Strom über eine geneigte Ebene geleitet, deren Neigung sehr klein ist, und die aus einem Dampfkessel von unten mit Wasserdämpfen erhitzt wird. Diese Anstalt wird auch zur Abdampfung von Pflanzenextracten angewendet. In Betreff dieses letzteren Endzwecks scheint sie mir mit einem groſsen Fehler behaftet zu sein, der darin besteht, daſs sie mehr als irgend eine andere Abdampfungsmethode den die Pflanzenextracte am meisten zerstörenden Umstand, nähmlich den beständi-

*) Journal de Pharm. XVI. 578.

gen Luftwechsel über ihrer Oberfläche, begünstigt. Man sucht zwar eine hohe Temperatur und das Kochen zu vermeiden, allein dieſs ist nicht von der Wichtigkeit, wie die Vermeidung des Luftzutritts. Wenn man daher bei einem vorsichtig regirten Feuer die Extracte in Destillationsgefäſsen kochend so weit abdampft, bis sie eine gewisse Consistenz erlangt haben, über welche hinaus sie leicht anbrennen würden, so erhält man ihre Oberfläche in beständiger Berührung mit fast luftfreiem Wassergas, und man bewahrt sie so vor Veränderung. Es bleibt alsdann nichts weiter übrig, als ihnen im luftleeren Raum die letzte Consistenz zu geben, was wohl ebenfalls keinen groſsen Schwierigkeiten unterworfen sein möchte.

Filtrir-Apparat.

Haüy *) hat eine sehr einfache Methode beschrieben, groſse Massen von Auflösungen durch kleine Filtra zu filtriren, ohne nöthig zu haben, gegenwärtig zu sein und beständig von Neuem aufzugieſsen. Den gröſsten Theil der Trübung läſst man sich absetzen, um ihn zuletzt auf das Filtrum zu bringen, und gieſst die darüber stehende unklare Flüssigkeit in eine Flasche ab, die man mit einem Kork versieht, durch den eine offene Glasröhre von 2 bis 3 Linien inneren Durchmesser geht. Die Flasche wird nun, von einem besonderen Arm getragen, auf die Weise umgekehrt, über das Filtrum im Trichter gestellt, daſs die Mündung der Glasröhre etwas tiefer als die zu filtrirende Flüssigkeit im Trichter zu stehen kommt. Sobald das Niveau unter die Mündung der Röhre sinkt, flieſst aus der Flasche eine neue Portion heraus, und das Filtriren fährt nun auf diese Weise

*) Poggendorff's Annal., XVIII. 408.

so lange fort, als noch in der Flasche Flüssigkeit bleibt. Diese Methode ist so einfach und so bequem, daſs es unbegreiflich scheint, warum sie nicht schon längst eingeführt ist, zumal da sie auf demselben Prinzip beruht, welches angewendet wird, um in den Oellampen das Niveau des Oels auf derselben Höhe zu erhalten. Eine wesentliche Erleichterung ist es, wenn die untere Mündung der Glasröhre etwas schief abgeschnitten ist, oder wenn sie an der Seite einen kleinen Ausschnitt hat, durch den die Luft einzudringen anfangen kann, sobald die Flüssigkeit tief genug gesunken ist.

Haüy's Idee veranlaſste bei mir den Versuch, eine Methode aufzufinden, vermittelst deren man nach einem gleichen Prinzipe Niederschläge auswaschen könnte, und dieſs glückte über alle Erwartung. In Poggendorff's Annalen (Bd. XVIII. pag. 411.) ist diese Methode beschrieben. Dieses Instrument besteht aus einer Glasröhre, die, wie oben, in die Mündung einer umgekehrten Wasserflasche gesteckt ist; am oberen Ende ist diese Röhre offen, und am unteren ist sie ausgezogen und etwas umgebogen, und gleich über der Biegung an dem ausgezogenen Ende abgeschnitten. Ungefähr eine Linie über der aufwärts gewandten, kleinen unteren Oeffnung befindet sich ein Loch, auf welches eine zweite feinere, aufwärts gebogene Glasröhre aufgelöthet ist. Durch diese Oeffnung dringt Luft ein, und durch die umgebogene tiefere Oeffnung flieſst das Wasser aus, sobald die Flüssigkeit im Trichter bis zu einem gewissen Stand gesunken ist. Da der ausflieſsende Wasserstrahl aufwärts gerichtet ist, so bleibt das reine Wasser stets oben stehen, und dadurch geht die Auswaschung sowohl rasch als vollständig vor sich, ohne daſs die Ope-

ration dabei eine andere Aufmerksamkeit verlangt, als daſs man durch Wegnahme der Flasche das Auswaschen beendigt, sobald es nicht länger fortgesetzt zu werden braucht, oder daſs man den Niederschlag umrührt, wenn das Wasser in demselben Kanäle gebildet hat.

Digitized by Google

Mineralogie.

Mineralsystem.

Ein neues Mineralsystem ist von Glocker vorgeschlagen worden *). Wiewohl dasselbe mehr als die meisten anderen auf den individuellen Ansichten seines Gründers beruht, und sich also nicht auf ein bestimmtes durchgreifendes Prinzip stützt, so werde ich doch hier Einiges daraus hervorheben. — Die Erzeugnisse des Mineralreichs werden in 18 Familien eingetheilt. Das Prinzip, wornach diese gebildet sind und auf einander folgen, ist: *die strengste Beobachtung der Harmonie zwischen ihren äuſseren physikalischen oder naturhistorischen und ihren chemischen Characteren,* und wo eine solche Harmonie fehlt, erhalten die am besten in die Augen fallenden äuſseren Charactere den Vorzug vor den mehr verborgenen chemischen. Die Familien sind folgende: 1) Anthracite, enthält Graphit, Steinkohlen, Braunkohlen, Torf. 2) Asphaltite, Bergöl, Bergtalg, Honigstein etc. 3) Thiolithe, enthält gediegenen Schwefel in verschiedenen Formen. 4) Cinnabarite, durchsichtige Schwefelmetalle oder Blenden. 5) Lamprochalcite, undurchsichtige, schwarze oder graue Schwefelmetalle. 6) Pyrite, weiſse, metallglänzende, oder gelbe undurchsichtige Schwefelmetalle, z. B. Glanzkobalt, Miſspikel, Schwefelkies. 7) Gediegene Metalle. 8) Oxydolithe, Metalloxyde, theils für sich, theils mit einander oder mit Erden verbunden, z. B. Eisenerze, Rutil, Tantalit, Pecherz,

*) Isis 1830. November. p. 1087.

Cronstedtit etc. 9) Amphibolithe, z. B. Gadolinit, Sphen, Augit, Hornblende, Epidot, Disthen, Diaspor u. a. 10) Sclerolithe, Edelsteine und Quarz, z. B. Vesuvian, Helvin, Granat, Zirkon, Diamant, Rubin, Chrysolith, Quarz etc. 11) Pyromachite, hierher gehört Andalusith, Scapolith, Sodalith, Feldspath, Nephelin, Prehnit u. a. 12) Zeolithe. 13) Argillite, z. B. Thonarten, Mergel u. a. 14) Margarite, Glimmer und Talkarten. 15) Halochalcite, gefärbte, unlösliche Metallsalze. 16) Chalcobaryte, mehrentheils ungefärbte, unlösliche Metallsalze; jedoch gehört hierher auch chromsaures und molybdänsaures Blei. 17) Hallithe, unlösliche Erdsalze, und 18) Hydrolithe, in Wasser lösliche Salze von Alkali, Erde oder Metalloxyd. — Das diesem Systeme zu Grunde liegende Prinzip ist von allen an Systemen das fruchtbarste; man könnte sagen, tot capita, tot systemata.

Neue Mineralien. Tellursilber u. Tellurblei.

Gustav Rose *) hat zwei neue Tellurerze aus der Silbergrube Savodinski im Altai beschrieben. Sie sind Tellursilber und Tellurblei. Von ersterem hatte man im naturhistorischen Museum zu Barnaul am Ob zwei groſse Stufen, jede von ungefähr einem Cubikfuſs und mit nur sehr weniger anhängender Gebirgsart. Das Tellursilber ist eine metallglänzende, nicht krystallisirte, grobkörnige Masse; Farbe zwischen stahlgrau und bleigrau; weich und halb geschmeidig; spec. Gew. 8,412 bis 8,562. Es besteht aus Silber 62,63, Tellur 37,37 und kupferhaltigem Eisen 0,50. Die Formel für seine Zusammensetzung ist $Ag\dot{T}e$.

Das Tellurblei ist ebenfalls nicht krystallisirt, zeigt aber deutliche Durchgänge und krystallinische

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 64.

Textur. Es ist zinnweiſs, ungefähr wie gediegen Antimon, metallglänzend und läſst sich pulvern. Spec. Gew. 8,159. Es sitzt im Tellursilber in kleinen Partien eingesprengt. Die geringe Menge, in der es vorhanden war, erlaubte Rose keine so ausführliche Analyse als er wünschte; indessen schien das erhaltene Resultat auszuweisen, daſs es Pb Te ist, verunreinigt mit 2 p. C. Ag Te.

Vanadinsaures Blei.

Ein allerdings nicht neues, aber hinsichtlich der Zusammmensetzung erst neu erkanntes Mineral ist das vanadinsaure Blei. Dasselbe stammt von Zimapan in Mexico her. Es wurde zuerst von Del Rio untersucht; dieser fand darin 80,72 Bleioxyd, 14,8 einer Metallsäure von einem eigenen Metall, das er Erythronium nannte, wegen der Eigenschaft der Salze dieser Säure, im Feuer eine schön rothe Farbe anzunehmen, und ferner etwas Arseniksäure und Eisenoxyd. Allein dasselbe Mineral wurde nachher von Collet-Descotils *) untersucht, der erklärte, daſs Del Rio's neues Metall nichts Anderes als Chrom sei, und daſs das Mineral aus 74,2 Bleioxyd, 3,5 Eisenoxyd, 16 Chromsäure und 1,5 Salzsäure bestehe. Als Sefström's Entdeckung des Vanadiums bekannt wurde, fand Wöhler, daſs die Säure in diesem Mineral Vanadinsäure ist. Im Zusammenhange mit den Untersuchungen über das Vanadium habe ich nachher dieses Mineral analysirt; es ist eigentlich farblos, krystallisirt, jedoch unregelmäſsig, und enthält zwischen allen Ablösungen Eisenoxydhydrat fein eingemengt, wodurch es braun aussieht. Es besteht aus 25,33 p. C. basischem Chlorblei, 74 p. C. basischem vanadinsauren

---

*) Gilbert's Annalen der Ph. XVIII. 122. Neues allgem. Journ. für Chemie. II. 695. und V. 125.

Blei, 0,67 Eisenoxydhydrat, und einer kleinen Spur von arseniksaurem Blei. Dieſs kann die Formel $\mathrm{Pb\,Cl}\,\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}^2 + 3\,\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}^2\,\dddot{\mathrm{V}}$ geben.

Basisches molybdäns. Blei.

Boussingault *) hat ein Bleimineral von Paramo-Rico bei Pamplona in Südamerika untersucht. Es ist gelbgrün und bildet kleine Concretionen; spec. Gew. 6,0. Es besteht aus Bleioxyd 73,8, Molybdänsäure 10,0, Kohlensäure 2,9, Salzsäure 1,3, Phosphorsäure 1,3, Chromsäure (scheint nicht Vanadinsäure gewesen zu sein) 1,2, Eisenoxyd 1,7, Thonerde 2,2, Quarz 3,7. Nach ihm ist es zusammengesetzt aus $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}^3\,\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{o}$ 56,7, $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\,\ddot{\mathrm{C}}$ 17,5, $\mathrm{Pb\,Cl}$ 6,6, $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}^2\,\dddot{\mathrm{P}}$ 5,4, $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\,\dddot{\mathrm{C}}\mathrm{r}$ 3,6, Bergart 7,6, überschüssigem Bleioxyd 0,7 (Verlust 1,9). — Jedenfalls ist dieses Mineral als neu zu betrachten.

Zwei Drittel schwefelsaure Thonerde.

Göbel **) hat eine natürliche schwefelsaure Thonerde vom Ararat untersucht, die sich in Gestalt einer weiſsen ausgewitterten Salzmasse fand. Sie war in Wasser löslich und bestand, nach Göbel's Analyse, aus $\dddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}\,\dddot{\mathrm{S}}^2$ mit einer nicht bestimmten Menge Wassers, und gemengt mit 3 Procent schwefelsaurem Eisenoxydul.

Neue Mineralien von Breithaupt.

Breithaupt hat mineralogisch einige Mineralien beschrieben, die er für neu hält: 1) Peganit, ein krystallisirtes grünes Mineral aus dem Uebergangs-Kieselschiefer zwischen Langenstriegis und Frankenberg in Sachsen. Es ist eine wasserhaltige phosphorsaure Thonerde, und findet sich in Begleitung von einem Wawellit. 2) Hedyphan, ein weiſses, glänzendes Mineral von Långbanshytta, welches hauptsächlich aus arseniksaurem Blei besteht. — Dasselbe ist schon vor ungefähr 10 Jahren von

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. III. 401.

**) A. a. O. p. 308.

Carl Retzius entdeckt worden; allein es scheint nur sehr selten vorzukommen, denn zu den wiederholten Malen, daſs ich seitdem auf den Halden von Långbanshytta nach Mineralien suchte, habe ich es nicht wieder zu sehen bekommen. 3) Polysphärit, in den Freyberger Gruben Gelobt Land, Niklas, Sonnenwirbel u. a., scheint Bleioxyd, Phosphorsäure und Thonerde zu enthalten. 4) Antimonphyllit; Fundort unbekannt. Grauweiſs, in dünnen, ungleichwinkligen, sechsseitigen Prismen krystallisirt. Enthält Antimonoxyd; ob noch einen Bestandtheil mehr, ist unbekannt. 5) Dermatin, aus dem Serpentinbruch bei Waldheim in Sachsen; dunkel olivengrün bis leberbraun, von geringer Härte, geringem Fettglanz, sich hart brennend.

Bekannte Mineralien. Tellurwismuth.

Wehrle *) hat bekannt gemacht, daſs 3 Meilen von Schemnitz, beim Dorfe Schubhau, Tellurwismuth gefunden worden sei, und zwar in nicht unbedeutender Menge. Nach seiner Untersuchung besteht es aus 60,0 Wismuth, 34,6 Tellur und 4,8 Schwefel mit Selen, was mit der Formel $\text{Bi S} + \text{Bi Te}^2$ übereinstimmt. Bei Kunz und Pfanzert in Wien ist dieses Tellurerz käuflich zu haben.

Gediegen Palladium.

In Betreff der im vorigen Jahresb., p. 167., erwähnten Entdeckung von Palladium auf dem Harz, ist zu berichtigen, daſs es daselbst nicht als Selenpalladium vorkommt, sondern als gediegen Palladium, wie aus einer späteren Untersuchung von Zinken, deren Resultat mir freundschaftlichst mündlich mitgetheilt wurde, hervorgegangen ist. Es bildet kleine, weiſse, glänzende Schuppen, die öfters mit bloſsen Augen kaum sichtbar sind, sparsam ein-

---

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 482.

Digitized by Google

gesprengt in dem von Selenblei umgebenen gediegenen Gold.

Diamant.

Engelhardt*) hat eine Vergleichung zwischen den Diamanten führenden Gebirgsarten in Sibirien und Brasilien mitgetheilt, in Betreff welcher ich indessen auf die Abhandlung verweisen muſs.

Diaspor.

Heſs hat einen Diaspor vom Ural, aus der Nähe von Miask, analysirt, der früher unrichtigerweise für Antophyllit gehalten wurde. Er ist schmutzig rothgelb, krystallisirt, und wird durch Digestion mit Salzsäure farblos. Die Säure löst dabei Eisenoxydhydrat auf, ohne im Mindesten auf den Diaspor zu wirken, welcher nach der Analyse von Heſs **) aus 85,44 Thonerde und 14,56 Wasser, $= \overset{\cdot\cdot\cdot}{Al}\dot{H}$, bestand.

Wad.

Turner ***) hat mehrere Arten von Wad untersucht. Der gewöhnlichste von Upton Pine in Devonshire hatte eine unerwartete Zusammensetzung. Er besteht nähmlich aus dem Hydrat des Superoxyds, gemengt mit ganz wenigem Manganoxydbaryt. — Wad aus Derbyshire bestand aus Baryterde 5,40, Manganoxyd 38,59, Eisenoxyd 52,34, Wasser 10,29, Bergart 2,74. Diese Zahlen geben 11,7 p.C. Manganoxydbaryt $= \dot{Ba}\overset{\cdot\cdot\cdot}{Mn} + \dot{H}$, und 84,92 p.C. Eisenoxyd-Manganoxydhydrat $= \overset{\cdot\cdot\cdot}{Mn}\dot{H} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}\dot{H}$.

Vesuvian, Veränderung dess. durch Schmelzen.

Magnus †) hat gefunden, daſs Vesuvian, von jedem Fundort, bei starkem Feuer im Platintiegel zu einem klaren, grünen, blasenfreien Glas schmilzt

*) Poggendorff's Annal. XX. 524.

**) A. a. O. XVII. 255.

***) Edinb. Journal of Science N. S. II. 213.

†) Poggendorff's Annal. XX. 477.

Digitized by Google

und dabei 0,7 p. C. an Gewicht verliert. Nach dieſem Schmelzen nimmt er aber ein gröſseres Volumen ein als vorher. Auch mit Granat, Feldspath und anderen Mineralien ist dieſs der Fall; diese enthalten aber nach dem Schmelzen Blasen, und es läſst sich daher aus ihrer Volumsveränderung nichts Gewisses abnehmen. Die Volumsveränderung beim Vesuvian ist so groſs, daſs sein spec. Gewicht im geschmolzenen Zustande $\frac{1}{7}$ geringer ist als im krystallisirten. Als Ursache dieser Erscheinung äuſsert Magnus die Vermuthung, daſs bei der Krystallisation die Kraft, von der sie abhängt, die Atome regelmäſsig und in einen engeren Raum zusammenlege, als es bei einem schnelleren Erstarren zu Glas geschehe. Darum bemerke man keine solche Volumveränderung bei krystallisirten Mineralien oder Salzen, die beim Erkalten krystallinische Textur annehmen. Allein Reaumursches Porzellan oder Glas, welches krystallisirte Theile enthält, verliere, nach älteren Versuchen, am spec. Gewicht, wenn es von Neuem geschmolzen werde.

Glimmer zu Polarisations-Versuchen.

Kobell *) hat gezeigt, daſs man zu Versuchen mit polarisirtem Licht eben so gut ein Glimmerblatt gegen einen schwarzen Spiegel, wie Turmaline gebrauchen könne. Es ist hierzu gleichgültig, ob der Glimmer ein- oder zweiachsig sei; in Betreff der Anwendung selbst, die mehr im Interesse der Physik als der Mineralogie liegt, verweise ich auf die Abhandlung.

Chiastolith.

Landgrebe **) hat den Chiastolith analysirt; sein Fundort ist nicht angegeben. Er enthielt Kieselerde 68,497, Thonerde 30,109, Talkerde 1,125,

---

*) Poggendorff's Annal. XX. 343.

**) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. II. 63.

Wasser und etwas Kohle 0,269. Bestimmte Verhältnisse in einem so gemengten Fossil wären nicht zu erwarten gewesen. Er fügt hinzu, er habe die Vermuthung von **Berzelius** (Anwendung des Löthrohrs 2te Aufl. p. 267.), daſs viele Chiastolithe, die sich durch ihre Weichheit auszeichnen, eine gröſsere Menge Talkerde enthalten, nicht bestätigt gefunden, indem er nur eine unbedeutende Menge Talkerde gefunden habe. Meine Bemerkung hierüber an jener Stelle war nicht sowohl eine Vermuthung, als vielmehr die bestimmte Aeuſserung, daſs die groſsen und weichen Krystalle eine **Talkart** sind, und gründet sich auf eine von **Arfvedson** angestellte Analyse eines in der Sammlung der Akademie befindlichen Chiastoliths aus der Bretagne, von fast einem Zoll Durchmesser, mit einem schönen Kreuz und so dicht, daſs er beim Reiben mit Leinen Politur, aber dabei so weich, daſs er vom Nagel Eindrücke annimmt. **Arfvedson's** Analyse gab: Kieselerde 46,3, Thonerde 36,0, Eisenoxyd 2,6, Kali 11,3, Talkerde 2,7, Wasser 1,1; er schlug dafür die Formel $\left.\begin{matrix}K\\M\end{matrix}\right\}S^2+6\left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\}S$ vor. — Kali scheint **Landgrebe** nicht gesucht zu haben.

Lithion in der Lava vom Aetna.

Herberger *) gibt an, daſs er eine körnige Lava vom Aetna analysirt habe, die 7 Procent Lithion enthalte. Das ganze Resultat der Analyse ist: Kieselerde 32,58, Thonerde 15,00, Eisenoxyd 5,13, Kalk 5,80, Manganoxyd 6,50, Kali 1,99, Lithion 7,5, Talkerde 25,00 (Verlust 0,49).

Zinnhaltiger Tantalit.

Shepard **) gibt einen neuen Fundort von zinnhaltigem Tantalit an. Er ist in der merkwür-

*) **Brandes** Archiv XXXIII. 10.

**) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. I. 353.

Digitized by Google

digen, turmalinführenden Gebirgsart bei Chesterfield in Massachusetts gefunden worden.

Krystallform des Wawellits.

Senff *) hat die Krystallform des Wawellits von Frankenberg (vergl. das Vorhergehende p. 201.) beschrieben. Er konnte indessen nur die Endflächen von Nadeln messen, von denen die gröſste nur $\frac{1}{6}$ Linie Durchmesser hatte. Ich verweise auf seine Beschreibung.

Kieselmalachit.

Kobell **) hat den Kieselmalachit von Bogoslofsk in Sibirien untersucht. Er bestand aus Kieselerde 36,54, Kupferoxyd 40,00, Wasser 20,20, Eisenoxyd 1,00, Bergart 2,10, und gibt die Formel $\dot{Cu}^3 \dddot{Si}^2 + 6\dot{H}$.

Arseniksaures Kupferoxyd.

Derselbe ***) hat den Olivenit analysirt, und ihn nach der Formel $\dot{Cu}^4 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ zusammengesetzt gefunden, wobei jedoch $\frac{1}{9}$ der Base mit Phosphorsäure statt Arseniksäure verbunden ist. Er enthält 3,5 p. C. Wasser, welches jedoch entweder zufällig, oder mit dem phosphorsauren Salz als $\dot{Cu}^4 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 8\dot{H}$ verbunden zu sein scheint. Das procentische Resultat ist Arseniksäure 36,71, Phosphorsäure 3,36, Kupferoxyd 56,43, Wasser 3,50. Dieses Mineral hat die Eigenthümlichkeit, daſs es nach dem Schmelzen zwischen den Spitzen einer Platinzange beim Erstarren krystallisirt, wobei es aber nicht Facetten, sondern strahliges Gefüge annimmt.

Kupferschaum.

Derselbe hat auch den Kupferschaum von Falkenberg in Tyrol analysirt, ein strahlig blättriges Mineral, von sehr schöner, grüner Farbe; kommt mit Malachit und schwefelsaurem Baryt vor. Es

---

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 474.

**) A. a. O. pag. 254.

***) A. a. O. pag. 249.

besteht aus Arseniksäure 25,01, Kupferoxyd 43,8, Wasser 17,46, kohlensaurem Kalk 13,65. Wenn letzterer bloſs zufällig ist, so besteht es aus $\dot{\mathrm{Cu}}^5\overset{\therefore}{\mathrm{As}}$ + 9 oder 10$\dot{\mathrm{H}}$; ist er wesentlich, so stimmt die Analyse ziemlich gut mit $\mathrm{\dot{C}a\ddot{C}} + \dot{\mathrm{Cu}}^5\overset{\therefore}{\mathrm{As}} + 9\dot{\mathrm{H}}$ überein.

In Wasser decrepitirendes Steinsalz.

Dumàs *) hat ein Steinsalz von Wieliczka untersucht, welches die Eigenschaft besitzt, beim Auflösen in Wasser mit Decrepitationen zu zerspringen, und dabei Luftbläschen zu entwickeln. Unter dem Microscop zeigt es keine sichtbare Hölungen; bei der Auflösung gibt es sein halbes Volumen eines brennbaren Gases, welches Wasserstoffgas ist, von dem es aber unbestimmt ist, ob es kohlenstoffhaltig ist oder nicht. Dieses Kochsalz scheint unter hohem Druck erstarrt und krystallisirt zu sein, wodurch in seine Zwischenräume das Gas eingepreſst wurde, welches nun beim Auflösen der Masse entweicht.

Natürliche Schwefelsäure.

Cotton **) hat in den vereinigten Staaten in Tenessee, 10 engl. Meilen südlich vom Erie-Canal, Quellen gefunden, die von einem Hügel entspringen, der aus einer groſsen Menge, mit einer graulichen Erde gemengten Schwefelkies besteht und mit Pflanzenstoffen bedeckt ist, die von Schwefelsäure verkohlt sind. Das Wasser dieser Quellen enthält so viel freie Schwefelsäure, daſs die während der Regenzeit in der Nähe gewachsenen Pflanzen theilweise verkohlt werden, wenn die trockene Jahreszeit eintritt, und die Säure sich durch Verdunstung des Wassers concentrirt.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 116.

**) Geiger's Magazin, 1830. Febr. p. 105.

Digitized by Google

Schwefelsaures Uranoxyd.

Das bei Joachimsthal vorkommende, zuerst von John analysirte schwefelsaure Uranoxyd ist, seinen äufseren Eigenschaften nach, von Haidinger *) beschrieben, und von demselben *Johannit* genannt worden, zu Ehren des Erzherzogs Johann von Oestreich, der nicht allein ein Beschützer der Bergwissenschaft und Mineralogie ist, sondern auch selbst mit Eifer diesen Wissenschaften obliegt.

Bernstein in Sandstein.

Göbel **) gibt an, dafs Engelhardt und Ulprecht Körner von Bernstein in demjenigen Sandstein gefunden haben, welcher dem Estländischen, Orthoceratiten führenden Uebergangskalk untergelagert ist; auch habe Göbel jene Körner bei der chemischen Prüfung für Bernstein erkannt. — Diese Thatsache verdient mit der äufsersten Genauigkeit untersucht zu werden. Bis jetzt sind noch keine deutliche Pflanzenüberreste in jenem Sandsteine gefunden worden, und der Bernstein, welcher wohl entschieden der Bildungsperiode der Braunkohlen angehört, ist also in einer weit jüngeren Periode entstanden, als die ist, deren Producte überall auf den Urgebirgsarten liegen, und die also die älteste aller im Wasser gebildeten Gebirgsarten ist.

*) Edinb. Journ. of Science N. S. III. 306.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. I. 487.

Pflan-

Digitized by Google

Pflanzenchemie.

Mit der gröſseren Vollendung der unorganischen Chemie wird das Gebiet für Arbeiten in derselben eingeschränkter; sie gehen in's Einzelne, und immer mehr werden Materien von geringerem Interesse Gegenstände der Untersuchung. So finden wir, bei Vergleichung der Berichte über die Fortschritte der Wissenschaft, wie die Salze, auf deren nähere Kenntniſs vor 20 bis 25 Jahren ein nur beschränkter Werth gelegt wurde, von Jahr zu Jahr einem näheren Studium unterworfen wurden. Allein in dem Maaſse, je weniger in der unorganischen Chemie für den, der sein Gebiet mit theoretischem Blick durchschauen will, mit leichter Mühe zu thun übrig bleibt, um so mehr wird er zu der organischen Chemie gezogen, die noch, gleich einem unbebauten Felde, da liegt, auf dem nur hier und da technische Anwendungen schöne theoretische Eroberungen gemacht haben. Wir sehen daher, wie mit jedem Jahre die Arbeiten in diesem Theile der Wissenschaft an Menge und Interesse zunehmen. Es ist ein groſses Feld für Ernten, die aber, wenn sie von Dauer sein sollen, eine weit gröſsere Tiefe des Blicks und gröſsere Klarheit der Vorstellung, als die Arbeiten in der unorganischen Chemie, verlangen, und vor allem eine streng gezügelte Einbildungskraft voraussetzen, wenn nicht der theoretische Theil der organischen Chemie zu einem verwirrten Gebilde phantastischer Gestalten ausarten soll.

Die Zusammensetzung vegetabilischer Körper, theoretisch betrachtet.

R. Herrmann *) (in Moskau, derselbe, der die Zusammensetzung des Lithions richtiger bestimmte) hat eine Ansicht über die elementare Zusammensetzung organischer Körper mitgetheilt, die, wenn sie auch nicht als annehmbar befunden werden sollte, doch von solchem Interesse ist, daſs sie beachtet zu werden verdient. — Er theilt die Pflanzenstoffe in 3 Hauptklassen: saure, indifferente und basische, und sucht für eine jede dieser Klassen eine besondere Zusammensetzungsweise. Die sauren sind Oxyde eines Radicals, welches in den meisten Fällen CH ist, in manchen wohl auch ein anderes relatives Verhältniſs zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, wie z. B. C^2H^3 in der Essigsäure. Bei 5 Säuren, Galläpfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Weinsäure und Ameisensäure, trifft das Verhältniſs ein, daſs sie auf variirende Mengen Sauerstoff, eine den Kohlenstoffatomen gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten. Das Radical der Essigsäure ist C^2H^3. Ueberhaupt, enthält eine Säure nichts weiter als Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so wird es nicht schwer, die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in einem mehr oder weniger einfachen Verhältniſs zusammenzupaaren. In Betreff der beiden anderen Klassen geht Herrmann von der Annahme aus, daſs sie als aus zwei zusammengesetzten Körpern zusammengesetzt betrachtet werden müssen, d. h. er betrachtet sie nicht mehr als zusammengesetzte Atome der ersten, sondern als solche der zweiten Ordnung, und ausdrücklich nicht als Oxyde eines zusammengesetzten Radicals, sondern als Salze von einem electropositiv und einem electronegativ zusammengesetzten Bestandtheil.

---

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 368.

Die binären Verbindungen, woraus sie bestehen, sind folgende:

1. Kohlenwasserstoff, zu einem Atom von jedem, CH. Diese Verbindung kennen wir noch nicht im isolirten Zustande.

2. Eine Verbindung von 2 At. Kohlenstoff mit 3 At. Wasserstoff, C^2H^3, woraus, nach Herrmann's Versuchen, das Citronenöl besteht.

3. Ein Atom Kohlenstoff mit 2 At. Wasserstoff, CH^2, im ölbildenden Gas, bekannt als Gas, und, nach Herrmann's Analyse, auch als Petroleum. Diese 3 sind electropositiv.

4. Eine Verbindung von 2 At. Sauerstoff mit 3 At. Wasserstoff, O^2H^3; unbekannt in isolirtem Zustande.

5. Wasserstoffsuperoxyd, OH.

6. Wasser, OH^2, und

7. Stickstoffoxydul·ON. Diese 4 sind electronegativ.

Die andere Klasse besteht aus Gruppen, die von mehreren Körpern gebildet werden; z. B. die Zuckergruppe, worin Zucker, Gummi, Stärke, Pflanzenleim und Holz begriffen sind. Da die älteren, ziemlich tadellosen und übereinstimmenden Analysen, die wir von einigen von diesen, wie zum Beispiel Gummi und Stärke, besitzen, bei der Verallgemeinerung des erforderlichen Zusammensetzungsprinzips nicht passen wollten, so hat er sie selbst einer Analyse unterworfen, jedoch ohne vorausgegangenes Trocknen, so wie sie nach einige Zeit langem Trocknen in der Luft bei + 15° erhalten wurden, und auf diese Weise gaben sie Resultate, die mit dem Prinzip übereinstimmten. Allein dieſs heiſst offenbar sich selbst hintergehen. Denn es ist bekannt, daſs die Luft niemals frei von Wassergas

Digitized by Google

ist, und daſs alle Körper daraus eine Quantität Wasser in sich condensiren, die mit dem Hygrometerstand veränderlich ist, und bei organischen Körpern sehr viel beträgt. Wenn es nun nöthig ist, die Elemente des hygroscopischen Wassers als Bestandtheile eines organischen Körpers mit einzurechnen, um ein übereinstimmendes Resultat zu bekommen, so ist dieſs ja ein offenbarer Beweis, daſs das Prinzip verwerflich ist. — Auf diese Weise bekommt er die Arten in der Zuckergruppe folgendermaaſsen zusammengesetzt:

Holz (Fichtenholz) .	$10CH + 8OH$
Rohrzucker . . .	$10CH + 9OH$
Traganthgummi . .	$10CH + 10OH$
Kartoffelstärke . .	$10CH + 11OH$
Arabisches Gummi .	$10CH + 12OH$.

Allein Traubenzucker wollte nicht anders passen, als daſs er als eine Verbindung von 1 Atom Rohrzucker mit 3 At. Wasser betrachtet wurde.

Bei den fetten Oelen fand er, daſs die Anzahl der Wasserstoffatome immer $1\frac{1}{2}$ Mal die zusammengelegte Anzahl der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome war, und Mohn- und Wallnuſsöl $= 100C^2H^3 + 9O^2H^3$, dagegen Leinöl $= 100C^2H^3 + 12O^2H^3$ ist.

Von den flüchtigen Oelen nimmt man an, daſs es davon zwei Arten gebe, sauerstoffhaltige und sauerstofffreie. Er analysirte das Steinöl, und fand seine Zusammensetzung CH^2, oder gleich mit der des ölbildenden Gases; ferner das rectificirte Citronenöl und rectif. Terpenthinöl, die er gleich zusammengesetzt fand, nähmlich $= C^2H^3$. Die sauerstoffhaltigen flüchtigen Oele sind, gleich den fetten, Verbindungen von diesen mit O^2H^3. Campher ist z. B. $100C^2H^3 + 15O^2H^3$. Auch die Harze haben

eine ähnliche Zusammensetzung. Das Colophonium ist nach Gay-Lussac's und Thénard's Analyse $100 C^2 H^3 + 13 O^2 H^3$. Aus Unverdorben's Versuchen wissen wir jedoch, daſs das Colophonium ein Gemenge von mehreren, ziemlich ungleichen Harzen ist. Aether und Alkohol sind bekanntlich so zusammengesetzt, daſs man schon längst ihre Zusammensetzung mit 1 Vol. ölbildenden Gas und $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ Vol. Wassergas repräsentirte.

Die dritte Klasse oder die Salzbasen können alle durch $xCH + ON$ repräsentirt werden; wir werden weiter unten sehen, wie durchaus unrichtig diese Vorstellung ist. — Der erste Versuch zu generalisiren glückt selten, die Speculation greiſt der Erfahrung vor, indem diese nicht so rasch zu folgen vermag; allein wenn auch jene in Irrthum geräth, so bleibt doch immer jeder Versuch, zu allgemeineren Ansichten zu gelangen, ein rühmliches Bestreben.

Methoden für die Analyse organischer Körper.

Henry d. J. und Plisson *) haben eine ausführliche Beschreibung von einem von ihnen erfundenen Plan zur Anstellung organischer Analysen gegeben, dessen Grundprinzip darin besteht, daſs die relativen Quantitäten aller Bestandtheile durch Messung in Gasform bestimmt werden sollen, so daſs nach ihrer analytischen Methode selbst das Wasser, dessen sichere Bestimmung sonst so leicht ist, durch Antimonkalium zersetzt, und der Wasserstoff in Gasform gemessen wird. Schon im vorigen Jahresb., p. 187., sagte ich einige Worte darüber; auch dieſsmal enthalte ich mich aller weiteren Details dieser analytischen Methode, von der ich nicht zweifle, daſs man damit zu richtigen Resultaten gelangen

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 94.

Digitized by Google

könne, aber gewiſs nur mit einem unnöthigen Aufwand von Zeit und Mühe; und irre ich mich nicht, so zeugen die von den Verfassern, zur Bekräftigung dieser Methode ausgeführten Analysen einiger weiter unten anzuführenden Stoffe, gerade nicht von einem Vorzug, den man dieser Methode in Betreff der Richtigkeit des Ausschlags vor den bisher gebrauchten zu geben hätte.

Auch Tünnermann *) hat eine ihm eigenthümliche Methode vorgeschlagen, auf welche ich diejenigen verweise, die der Geschichte dieses Gegenstandes wegen Kenntniſs davon nehmen wollen; und auch er hat die Anwendbarkeit seiner Methode durch eine Analyse bewiesen, die ein unrichtiges Resultat gab.

Nach Anführung dieser, nach meiner Meinung weniger geglückten Vorrichtungen, ist es befriedigend, noch einer anderen erwähnen zu können, die nicht allein ihrem Zweck zu entsprechen, sondern auch eine gröſsere Vollkommenheit zu erreichen scheint. Sie ist von Liebig **). Leider lassen sich ohne Zeichnung keine Details davon mittheilen. Für Substanzen, die bloſs aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, ist der Apparat sehr einfach. Die Verbrennungsröhre hat hinten eine aufwärts gebogene Spitze, und vorne werden die Gase zuerst durch Chlorcalcium, zur Aufnahme des Wassers, und alsdann durch eine ebenfalls gewogene concentrirte Lösung von kaustischem Kali geleitet. Nach beendigter Operation wird die Spitze abgebrochen und mit dem Munde durch den Appa-

---

*) Kastner's Archiv. II. 188.

**) Privatim mitgetheilt, später beschrieben in Poggend. Annalen. XXI. 1.

Digitized by Google

rat langsam Luft gesogen, die auf diese Weise durch den verbrannten Rückstand streicht, und alles noch zurückgebliebene Wasser- und Kohlensäuregas wegführt, welche beide bis auf die geringsten Quantitäten in den gewogenen Gefäſsen erhalten werden. Enthält die zu analysirende Substanz Stickstoff, so bleibt der Apparat im Ganzen derselbe, allein so eingerichtet, daſs nur das Stickgas aufgesammelt wird, und indem dabei eine gröſsere Menge der zu analysirenden Substanz zur Verbrennung genommen wird. Liebig hat alle Fehlerquellen bei der Analyse solcher Substanzen genau studirt, glaubt sie aber noch nicht mit vollkommener Sicherheit vermeiden zu können. Diejenigen Substanzen, die viel Stickstoff enthalten, bei deren Analyse also das erhaltene Kohlensäure- und Stickgas Brüche mit kleinen Zahlen von einander sind, ist es leicht, zu einer vollkommenen Genauigkeit zu gelangen; allein in den Fällen, wo das Volumen des Kohlensäuregases z. B. 30- bis 40mal das des Stickgases ist, bewirkt eine so geringe Einmengung von atmosphärischer Luft, die bei einem anderen Versuche nur ein gewöhnlicher Beobachtungsfehler sein würde, eine wesentliche Aenderung im Resultate, und besonders für solche Fälle hat Liebig seinen Apparat berechnet. Ein anderer Umstand noch, dem er vorzubeugen suchte, ist die Bildung von Stickoxydgas. Dieſs wird dadurch erreicht, daſs man das Kupferoxyd entweder mit fein vertheiltem metallischen Kupfer, oder mit solchem Kupferoxyd mengt, welches schon zu Verbrennungen gedient, und dadurch eine Einmengung von vielem metallischen Kupfer bekommen hat. — Weiter unten werde ich auf mehrere Analysen zurückkommen, die mit diesem Apparat angestellt worden sind.

Digitized by Google

Kupfer in Pflanzenasche.

Bekanntlich hat Meiſsner schon vor mehreren Jahren nachgewiesen, daſs die Asche der meisten Pflanzen entdeckbare Spuren von Kupfer enthalte. Sarzeau *), indem er diese Untersuchung weiter verfolgte, hat gezeigt, daſs selbst die Menge bestimmbar ist, wenn man sich zur Ausfällung des Kupfers des Cyaneisenkaliums bedient. Man verbrennt 500 Grm. zu Asche, zieht diese mit Salpetersäure aus, fällt die Auflösung mit überschüssig zugesetztem Ammoniak, filtrirt, versetzt mit Cyaneisenkalium und einem sehr geringen Ueberschuſs von Säure, wobei Cyaneisenkupfer gefällt wird, aus welchem man alsdann auf mehrfache Weise das Kupfer abscheiden kann. Sarzeau fand, daſs eine Flüssigkeit, die einen Milliontheil Kupfer aufgelöst enthält, durch Cyaneisenkalium rosenroth gefärbt wird, wenn sich auch kein eigentlicher Niederschlag bildet. Ein Kilogramm von folgenden Pflanzenstoffen gaben ihm folgende Quantitäten Kupfer:

Graue Chinarinde . . .	5	Milligr.
Krapproth	5	-
Martinique-Kaffee . . .	8	-
Café Bourbon	8	-
Kaffee-Satz (getrocknet) .	8	-
Waizen	4,7	-
Mehl.	0,7	-
Kartoffelstärke	0,0	-

Pflanzensäuren. Essigsäure.

Despretz **) gibt, als ein von ihm ausgeforschtes Geheimniſs, an, daſs die krystallisirte Essigsäure aus wasserfreiem Bleizucker und concentrirter Essigsäure bereitet werde. Mit Recht hat man sich zu verwundern, daſs eine schon lange in

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 334.

**) A. a. O. XLIII. 223.

den Lehrbüchern vorkommende Sache als etwas vorher Unbekanntes in die Annales de Chimie et de Physique kommen kann.

Als zuverlässiges Entdeckungsmittel für die Verfälschung von Essig mit geringen Mengen einer Mineralsäure, gibt Kühn *) an, daſs man ihn mit einer Auflösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali versetzen soll, wodurch ein Essig, der eine Mineralsäure enthält, sogleich, oder nach wenigen Augenblicken, getrübt werde.

Liebig **) hat die Aepfelsäure analysirt und Aepfelsäure. die, von Fromherz angegebene Zusammensetzung geprüft (Jahresb. 1828, p. 213.); woraus es sehr wahrscheinlich geworden ist, daſs diese unrichtig sei, und worüber also Fromherz's Erklärung zu erwarten steht. Liebig fand dasselbe Resultat wie Prout, nähmlich $C^4 H^2 O^4$. Die nach richtigen Atomgewichten berechneten Resultate der Analysen sind folgende; Liebig hatte die seinigen nach den Thomson'schen berechnet.

	1. Versuch.	2. Versuch.	Berechnet.
Kohlenstoff	41,490	41,793	42,105
Wasserstoff	2,883	2,883	1,754
Sauerstoff	55,623	55,324	56,141.

Ohne auf irgend eine Weise die bei dieser Gelegenheit von Liebig mit Prout zu 1 Doppelatom genommene Atomrechnung widerlegen zu wollen, wird doch das berechnete Resultat mit dem gefundenen weit übereinstimmender, wenn man 3 Atome Wasserstoff annimmt, was folgendes Resultat gibt:

Kohlenstoff 42,206

---

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 371.

**) Poggendorff's Annal. XVIII. 357.

Digitized by Google

Wasserstoff . . . 2,583
Sauerstoff . . . . 55,211.

Wenn dieſs die Zusammensetzung der Aepfelsäure ist, so ist ihr Atomgewicht 724,469, enthält sie aber nur 2 Atome Wasserstoff, so ist ihr Atomgewicht 718,229. Damit stimmt aber Liebig's Analyse vom äpfelsauren Silberoxyd sehr nahe überein, dessen Zusammensetzung sich zu 33,026 Aepfelsäure und 66,975 Silberoxyd ergab; entsprechend einem Atomgewicht von 716. Hier ist also offenbar eine Unsicherheit im Wasserstoffgehalt.

Trommsdorff *) hat bei Untersuchung der, nach Scheele's Methode aus Zucker und Salpetersäure bereiteten Aepfelsäure gefunden, daſs sie in ihren Eigenschaften von der eigentlichen, im Pflanzenreich erzeugten Aepfelsäure abweiche. Sie gibt nicht, wie die letztere, krystallisirte Salze mit den Alkalien, oder den Oxyden von Kupfer, Zink, Nickel und Eisen, und gibt zwar mit Bleioxyd ein unlösliches Salz, das sich aber pulverförmig niederschlägt, und nicht, wie das äpfelsaure, in Wasser auflösbar und krystallisirbar ist. Man hat also allen Grund, diese Säure für etwas Anderes als Aepfelsäure zu halten.

Weinsäure. Die Weinsäure, von der kürzlich Prout eine Analyse publicirt hat, mit einem Resultat, welches um ein Atom Wasserstoff weniger von dem Resultate meiner Analyse abwich, ist von drei verschiedenen Personen analysirt worden. Herrmann **) und ich ***) haben durchaus dasselbe Resultat bekommen, übereinstimmend mit Prout's Analyse,

*) Pharmaceutisches Centralblatt. 1830. p. 305.
**) Poggend. Annalen XVIII. 369.
***) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. p. 53.

Digitized by Google

wodurch es also entschieden ist, daſs diese Säure nicht 5 Atome Wasserstoff enthält, sondern aus $C^4 H^4 O^5$ besteht. Tünnermann *) ist der dritte, der sie analysirte, um seine neue Methode zur Analyse organischer Körper zu prüfen, und nach dieser Analyse besteht die Weinsäure aus $C^4 H^6 O^5$.

Traubensäure, metamorphische Weinsäure.

Dabei habe ich die Säure analysirt **), worüber, wie im Jahresb. 1828, p. 215., angeführt ist, Gay-Lussac einige Versuche angestellt hat. Diese Säure wurde zufälligerweise von einem Weinsäure-Fabrikanten zu Thann in den Vogesen entdeckt, und zuerst von John wissenschaftlich untersucht, der sie als eine eigene Säure bestimmte, womit auch Gay-Lussac's Versuche übereinstimmten. Letzterer gab an, daſs diese Säure fast dieselbe Sättigungscapacität wie die Weinsäure habe. Da diese Säure, gleich der Weinsäure, aus Weinstein erhalten wird, so wurde sie von Gmelin zur Unterscheidung Traubensäure genannt. Bei der von mir darüber angestellten Analyse ergab es sich, daſs sie absolut dieselbe Sättigungscapacität und Zusammensetzung wie die Weinsäure habe, und sich zu dieser verhalte, wie z. B. aufgelöste Phosphorsäure zu der geglühten. Ich habe sie daher Acidum paratartaricum, metamorphische Weinsäure, genannt. Von der Weinsäure unterscheidet sie sich durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser, und dadurch, daſs sie in krystallisirter Form 2 Atome Wasser enthält, von dem sie beim Verwittern in der Wärme die eine Hälfte verliert, und die andere zurückbehält. Auch darin unterscheidet sie sich von der Weinsäure, daſs sie mit Kali und Natron kein, dem Seignettesalz

*) Kastner's Archiv für Ch. u. Met. II. 195.

**) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. p. 65.

analoges, krystallisirendes Doppelsalz, sondern nur einen dicken, zuletzt zu einer Salzmasse gestehenden Syrup gibt. Zufolge dieses Umstandes läſst sich die metamorphische Weinsäure auch leicht erhalten, wenn man Weinstein mit Natron sättigt, das Seignettesalz herauskrystallisiren läſst, und die Mutterlauge mit einem Bleisalz zersetzt, wodurch die Weinsäuren gefällt, und darauf durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff von dem Bleioxyd getrennt werden. Die gröſste Verschiedenheit zwischen den beiden Säuren bietet das metamorphische Kalksalz dar, welches im Wasser so schwerlöslich ist, daſs die Säure in einer Gypsauflösung nach einiger Zeit eine starke Trübung bewirkt. Auſserdem sind diese Salze durch ihre Krystallform von einander verschieden, obgleich sie im Allgemeinen eine gleiche Anzahl von Wasseratomen aufnehmen.

Chinasäure.

Die Chinasäure, wovon ich die von Henry d. J. und Plisson gemachte Analyse im vorigen Jahresb., p. 186, als offenbar unrichtig anführte, obgleich sie von ihnen als Probe der Vortrefflichkeit ihrer neuen Methode zur Analyse organischer Körper angestellt wurde, ist nun von Liebig *) analysirt worden, der ihr Resultat bis auf nicht weniger als 10 Procent im Kohlenstoffgehalt fehlerhaft fand. Liebig's Analye gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	46,23	15	46,15
Wasserstoff	6,09	24	5,97
Sauerstoff	47,68	12	47,88.

Henry's u. Plisson's Versuche gründen sich auf die Analyse des chinasauren Kalks, in dem sie

*) Poggendorff's Annal. XXI. 24.

einen bedeutenden Gehalt an Krystallwasser übersahen, welcher Fehler jedoch zum Theil dadurch ausgeglichen wurde, daſs sie die nach der Verbrennung des Salzes zurückbleibende kohlensäurehaltige Kalkerde für reine Kalkerde nahmen. Liebig fand in diesem Salze 28,2 p. C. Krystallwasser, und in wasserfreiem Zustande bestand es aus 12,39 Kalkerde und 87,61 Säure, deren Sättigungscapacität also 3,99 oder $\frac{1}{12}$ ihres Sauerstoffgehalts ist. Es ist bemerkenswerth, daſs die procentische Zusammensetzung dieser Säure nahe mit der der Essigsäure übereinstimmt.

Senfsäure.

Pelouze *) hat angegeben, daſs die von Henry d. J. und Garot beschriebene Senfsäure (Jahresb. 1827, p. 241.) nichts anderes als Schwefelcyanwasserstoffsäure sei. Er vermischte das Decoct von Senfsaamen mit Bleizucker, filtrirte das niedergefallene äpfelsaure Blei ab, fällte das Blei durch Schwefelwasserstoff, und destillirte die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, wobei er Schwefelcyanwasserstoffsäure erhielt, die mit Essigsäure groſse Aehnlichkeit hatte; ein Umstand, der um so weniger Verwunderung erregen wird, da das Destillat die Essigsäure des angewandten Bleizuckers enthalten muſste. Mit Eisensalzen nahm das Destillat eine tief rothe Farbe an. Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali vermischt, verwandelte es sich in Schwefelsäure und Cyanwasserstoffsäure (?). — Nach Pelouze wird die rothe Farbe durch Oxalsäure, Jodsäure, Arseniksäure und Phosphorsäure zerstört, nicht aber durch andere Säuren, wenn sie nicht in einem auſserordentlichen Ueberschuſs zugesetzt würden. Bei Sättigung der Säure komme jedoch die

*) Annal. de Chim. et de Phys. XLIV. 214.

Farbe wieder, ausgenommen bei Salpetersäure. Zufolge dieser wenig gründlichen Untersuchung erklärt Pelouze die Senfsäure für aus der Wissenschaft verwiesen und auf Schwefelcyanwasserstoffsäure reducirt. Liest man indessen Henry's und Garot's Versuche über die von ihnen entdeckte Säure, so muſs man erklären, daſs sich entweder Pelouze übereilt, oder jene ihre Angaben erfunden haben. Von Pelouze's Angaben ist keine einzige beweisend; denn die Bildung von Schwefelsäure in seinem Destillat kann vielleicht vom flüchtigen Senföl hergerührt haben, von dem Schwefel einen Bestandtheil ausmacht. Auf der anderen Seite muſs ich auch erwähnen, daſs ich vergeblich versuchte, aus einigen Quart Senföl auch nur eine Spur von Senfsäure darzustellen.

Kabincasäure. Pelletier, Caventou und Francois *) haben die im vorigen Jahresb., p. 218., erwähnte Pflanzensubstanz aus der Wurzel von Chiococca racemosa, das sogenannte Cainanin, näher untersucht, und haben gefunden, daſs es alle Charactere einer schwachen Pflanzensäure besitze, weshalb sie es nun Kahincasäure, Acide cahincique, nennen. Diese Säure erhält man am leichtesten auf die Weise rein, daſs man von der Wurzel ein Alkohol-Extract bereitet, dieses in Wasser löst, filtrirt und unter beständigem Umrühren Kalkmilch zusetzt, bis die Flüssigkeit ihre eigenthümliche Bitterkeit verloren hat. Diese Methode gründet sich auf die Eigenschaft der Säure, mit Kalkerde ein unlösliches basisches Salz zu bilden. (Besser möchte es wohl sein, sie mittelst eines Gemisches von Chlorcalcium und kaustischem Ammoniak niederzuschlagen.) Der Niederschlag wird

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 296.

Digitized by Google

durch Kochen mit Oxalsäure und Alkohol zersetzt, aus welchem letzteren sich die Säure beim Erkalten und beim Verdunsten in kleinen, nadelförmigen Krystallen absetzt. Sie ist farblos, ohne Geruch, und schmeckt im ersten Augenblicke nicht, nachher aber sehr unangenehm und bitter. In der Luft ist sie unveränderlich. Sie schmilzt nicht eher, als bis sie sich verkohlt, gibt dabei ein geringes, glänzendes, krystallinisches Sublimat, welches nicht bitter schmeckt, aber kein Ammoniak. Zur Auflösung bedarf sie 600 Th. Wassers. Alkohol löst sie in weit gröſserer Menge auf, besonders in der Wärme; Aether eben so schwer wie Wasser. Die Auflösungen röthen Lackmuspapier. — Von Schwefelsäure wird sie aufgelöst und verkohlt. In Salzsäure löst sie sich ebenfalls auf, allein nach wenigen Augenblicken scheidet sich daraus eine gelatinöse, durchsichtige Masse ab. Diese ist nicht mehr bitter, und weder in dieser gelatinirenden Substanz, noch in der Auflösung findet man unzersetzte Kahincasäure. Salpetersäure bewirkt dieselbe Veränderung, kocht man sie aber zusammen, so entsteht ein gelber bitterer Stoff, aber keine Oxalsäure. Essigsäure löst sie in der Kälte auf, und dunstet wieder ohne Veränderung davon ab; erhitzt man aber, so wird sie braun, und setzt alsdann die gelatinöse Substanz ab. Dagegen verbindet sich diese Säure mit Basen, und gibt mit Kali, Ammoniak, Baryt- und Kalkerde neutrale, nicht krystallisirende Salze. Die letztere bildet damit, wie schon gesagt, ein unlösliches basisches Salz, welches in kochendem Alkohol löslich ist, und sich daraus beim Erkalten in leichten, weiſsen, alkalischen Flocken niederschlägt, die man leicht für eine vegetabilische Salzbase halten könnte. Alle kahincasauren Salze schmecken äuſserst

Digitized by Google

bitter, und lassen die Säure fallen, wenn man ihre Auflösung mit einer anderen Säure vermischt. Die eben erwähnten sind alle in Alkohol löslich. — Diese Säure ist von Liebig *) analysirt worden; er fand in der krystallisirten 9 p. C. Wasser, und in 100 Th. trockner Säure 57,38 Kohlenstoff, 7,48 Wasserstoff und 35,14 Sauerstoff. Hiernach beträgt der Sauerstoff des mit der Säure verbundenen Wassers $\frac{1}{4}$, wornach es den Anschein hat, als bestände sie aus $C^8 H^{14} O^4$; eine Bestimmung, die jedoch noch durch die Analyse eines kahincasauren Salzes zu bestätigen ist.

Rocellsäure. Heeren **) hat in Rocella tinctoria eine neue Säure entdeckt, die er *Rocellsäure* nennt. Man erhält dieselbe auf die Weise, daſs man das Moos im getrockneten Zustande mit kaustischem Ammoniak auszieht, die Auflösung mit Chlorcalcium fällt, den Niederschlag gut auswäscht, durch Salzsäure zersetzt, und die Rocellsäure aus dem Ungelösten durch Aether auszieht. Bei freiwilliger Verdunstung erhält man nun die Rocellsäure schneeweiſs, in kleinen glänzenden Schuppen, die unter dem Microscop als 4seitige Tafeln erscheinen. Sie besitzt weder Geschmack noch Geruch, ist in kochendheiſsem Wasser vollkommen unlöslich, löslich aber in kochendem Alkohol. 1 Th. Säure erfordert 1,81 Th. Alkohol von 0,819; der gröſste Theil des Aufgelösten krystallisirt aber beim Erkalten in kurzen, nadelförmigen Krystallen wieder heraus. Die Alkohol-Lösung röthet das Lackmuspapier. Die Säure schmilzt bei ungefähr + 130°, ohne Wasser abzuge-

*) Privatim mitgetheilt; später gedruckt in Poggend. Annalen. XXI. 33.

**) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. II. 346.

Digitized by Google

geben, und erstarrt wieder bei 122° zu einer weiſsen, krystallinischen Masse. Sie brennt wie ein Fett und mit Fettgeruch. Ihre Sättigungscapacität ist 5,31. *Rocellsaures Kali* krystallisirt wie die Säure in feinen Blättchen. Seine Lösung schäumt wie Seifenwasser, hat aber sonst keine Eigenschaften einer Seifenlösung. *Rocellsaures Ammoniak* schäumt ebenfalls stark, und hinterläſst nach dem Abdampfen eine firniſsartige Masse. Wird die neutrale Lösung in der Wärme mit der Säure gesättigt, so bildet sich ein saures Salz, woraus sich jedoch die Säure sowohl beim Verdünnen als beim Erkalten wieder abscheidet. *Rocellsaure Kalkerde* ist unlöslich und enthält nach dem Trocknen bei + 100° 15,9 p. C. Kalkerde.

Diese Säure ist von Liebig *) analysirt worden, und besteht nach ihm aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	67,940	16	67,05
Wasserstoff	10,756	32	10,95
Sauerstoff	21,304	4	21,94

Nach der Analyse des Kalksalzes berechnet, beträgt ihre Sättigungscapacität $\frac{1}{4}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Liebig bemerkt, daſs, wenn man 17 Atome Kohlenstoff annehme, das berechnete Resultat fast vollkommen mit dem gefundenen übereinstimme, daſs er es aber doch für wahrscheinlicher halte, die Säure bestehe aus 16CH + 4O.

Die Beobachtung von Penz **), daſs das über Baldrianwurzel (Valeriana off.) abdestillirte Wasser sauer sei, veranlaſste Grote zu einer näheren Untersuchung, woraus hervorging, daſs dieſs von einer

Baldriansäure.

*) Poggend. Annalen. XXI. 31.

**) Brandes Archiv. XXXIII. 160.

eigenthümlichen Säure herrühre, die mit den fetten flüchtigen Säuren nahe verwandt zu sein scheint. Als 18 Pfund destillirten Wassers, von 36 Pfund Wurzel erhalten, mit Kali gesättigt und zu einem Rücktand von 6 Unzen abgedampft wurden, gab dieser, aus einer Retorte mit Schwefelsäure zur Trockne destillirt, ein Destillat, welches aus ungefähr 1 Unze einer ölartigen, farblosen, wasserklaren Flüssigkeit, und einem etwa $4\frac{1}{2}$ Unzen betragenden, sauren Wasser bestand. Diese ölartige Flüssigkeit ist die Baldriansäure, und das saure Wasser eine Auflösung davon.

Ihr Geruch ist sehr stark und reizend, verschieden von dem des Valerianaöls; ihr Geschmack höchst sauer und scharf; auf der Zunge bewirkt sie, wie die Buttersäure, einen weiſsen Fleck, von dem sich die Oberhaut bald ablöst. Bei — 12° erstarrt sie zu einer fettartigen Masse. Zur Auflösung braucht sie 16 Th. Wassers; mit Aether und Alkohol läſst sie sich in allen Verhältnissen vermischen. Von Terpenthinöl wird sie nur unbedeutend aufgelöst. Mit den Basen bildet sie eigene Salze; die mit den Alkalien und Erden haben einen eigenen, süſslichen Geschmack, und aus ihrer concentrirten Auflösung wird sie durch concentrirte Säuren in ölartigen Tropfen ausgeschieden. Auſser den stärkeren Mineralsäuren wird sie auch von Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure und Bernsteinsäure abgeschieden, aber nicht von Benzoesäure. *Baldriansaures Kali* und *Natron* sind beide stark zerflieſslich. Stark eingekocht, gesteht ihre Auflösung beim Erkalten zu einer kleisterartigen Masse. Das *Barytsalz* trocknet zu einer Salzkruste ohne deutliche Krystallisation ein; erhält sich in trockner Luft. Das *Kalk-* und *Talkerde-Salz* krystallisiren beide nadelförmig und sind

Digitized by Google

nicht zerflieſslich. Das *Zinksalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in Nadeln, beim Abdampfen in Blättchen. Das *Bleisalz* schieſst beim freiwilligen Verdunsten in blättrigen Krystallen an; bis zur Syrupsdicke abgedampft, wird es nach dem Erkalten zähe wie Terpenthin, und läſst sich in Fäden ziehen. Das *Quecksilberoxydulsalz* ist schwerlöslich und setzt sich aus einer kochendheiſs gesättigten Auflösung in kleinen, dem Knallquecksilber ähnlichen Krystallen ab. *Quecksilberoxyd* wird von der Baldriansäure leichter aufgelöst, und wird die Flüssigkeit mit dem Oxyd gekocht und warm filtrirt, so setzt sie ein hellgelbes, pulverförmiges, vermuthlich basisches Salz ab.

Diese Säure ist auch in dem flüchtigen Oel der Valeriana enthalten.

Aspartinsäure.

Henry d. J. und Plisson *) haben die Aspartinsäure analysirt, eine Säure, die sich durch Einwirkung sowohl von Säuren als Salzbasen auf Asparagin bildet, und sie zusammengesetzt gefunden aus 37,725 Kohlenstoff, 5,370 Wasserstoff, 12,041 Stickstoff und 44,864 Sauerstoff. Sie bemerken, daſs diese Zahlen mit keinem wahrscheinlichen Volumverhältniſs übereinstimmen; allein sie haben weder das Atomgewicht der Säure durch ihre Sättigungscapacität bestimmt, noch einen Wassergehalt in der Säure gesucht, so daſs also aller Grund zu einer Berechnung fehlt, und alle Controlle zur Approximation des Versuches zum richtigen Resultate unmöglich wird; wahrscheinlich fällt die Zusammensetzung bei einer neuen analytischen Untersuchung anders aus.

---

*) Journal de Pharmacie. XVI. 724.

Digitized by Google

Vegetabiliſche Salzbasen. Ihre Analyse.

Liebig *) hat Analysen von mehreren vegetabiliſchen Salzbasen angestellt, wodurch wir in den Ansichten über ihre Zusammensetzung eine gröſsere Klarheit erlangt haben, als durch die früheren Analysen von Dumas und Pelletier (Jahresb. 1825, p. 171.). Diese letzteren Chemiker hatten bei ihren Versuchen versäumt, das durch die Sättigung der Base mit einer Säure bestimmte Atomgewicht mit dem zu vergleichen, welches aus der unmittelbaren Analyse folgt, woraus auch der Uebelstand hervorging, daſs sie ungleich ausfielen. Allein als sie die mit Schwefelsäure gebildeten Salze analysirten, fanden sie doch das Verhältniſs, daſs entweder der Sauerstoff in der Base und der Säure gleich, oder in der ersteren ein Vielfaches vom Sauerstoff in der letzteren war, und sie lieſsen sich nothdürftigerweise so zusammenpaaren, daſs sich ein Atom Säure mit entweder einem oder $1\frac{1}{2}$ Atom Basis vereinigte, wobei sich dennoch niemals eine unveränderliche Relation weder zwischen dem Stickstoff noch dem Sauerstoff der Base zu der von der Basis gesättigten Quantität Säure ergab. In meinem Lehrbuche der Chemie habe ich diese Verhältnisse dargestellt und verweise darauf hin. — Liebig's Analysen dagegen haben diese Schwierigkeiten beseitigt; die Sättigungscapacität der Basen bestimmte er auf die Weise, daſs er die wasserfreie Base in einem Strom von trocknem Chlorwasserstoffsäuregas so lange gelinde erhitzte, als sie noch an Gewicht zunahm; hierbei entwickelte sich kein Wasser. Durch Vergleichung des hieraus abgeleiteten Atomgewichts mit dem aus der Analyse des schwefelsauren Salzes fol-

*) Privatim mitgetheilt; nachher in Poggend. Ann. XXI. 13. aufgenommen.

Digitized by Google

genden, ergab es sich dann, daſs in letzterem einige Atome Wasser, als wesentliche Bestandtheile, enthalten sein muſsten, da sie sich nicht ohne Zerstörung des Salzes abscheiden lieſsen; und deren wirkliches Vorhandensein er dadurch bewies, daſs er das Salz mit Kupferoxyd verbrannte und die Menge des erhaltenen Wassers mit der Kohlensäure, so wie sie zuerst vom Salze, und nachher bei der Analyse der Basis für sich erhalten wurde, verglich, und dadurch entdeckte, daſs in den Salzen 2 Atome Wasser auf jedes Atom Schwefelsäure enthalten waren.. Daraus wird ferner ersichtlich, daſs auch die aus Pelletier's und Dumas's Untersuchungen sich ergebende Uebereinstimmung mit gewöhnlicheren Atomverhältnissen, daſs 3 Atome Basis mit 2 At. Schwefelsäure das neutrale Salz ausmachten, trügend war. Dagegen ergibt es sich aus Liebig's Resultaten, daſs die für neutral angesehenen Salze unbedingt aus einem Atom Säure und einem Atom Basis bestehen; und in den 5 von ihm vollständig analysirten Basen fand es sich stets, daſs jedes Atom Basis 2 Atome (d. h. ein Doppelatom) Stickstoff enthielt, woraus folgt, daſs in diesen Salzen das Verhältniſs zwischen der Quantität des Sauerstoffs und des Stickstoffs in der Basis ganz dasselbe wie in den Ammoniaksalzen ist. Hierdurch entsteht von Neuem die Frage, die durch die Analysen der französischen Chemiker widerlegt zu sein schien, ob nicht diese Basen Ammoniak enthalten, auf analoge Weise, wie die Leimzuckersäure oder Weinschwefelsäure Salpetersäure oder Schwefelsäure enthalten. Die positive Beantwortung dieser Frage ist im Augenblick nicht möglich. Liebig ist geneigt, sie mit Nein zu beantworten, aus dem Grunde, weil, wenn in diesen Basen Ammoniak enthalten wäre, dasselbe sich wohl

Digitized by Google

unbedingt unter den Producten ihrer Zersetzung durch Salpetersäure finden müſste; **Liebig** fand aber kein Ammoniak in den durch Einwirkung der Salpetersäure auf Strychnin und Brucin erhaltenen Zersetzungs-Producten, wiewohl diese Basen dabei vollständig zerstört wurden. Auf der anderen Seite zeigen seine Versuche, daſs sich die Haloïdsalze dieser Basen in einem solchen Verhältniſs bilden, daſs die mit der Base verbundene Wasserstoffsäure gerade die Quantität Wasserstoff enthält, die zur Bildung von Ammonium, d. h. NH^4, erforderlich ist, im Fall der Stickstoff der Base darin als Ammoniak enthalten wäre; und es ist bemerkenswerth, daſs die von ihm in den schwefelsauren Salzen nachgewiesenen 2 At. Wasser ganz mit dem von **Mitscherlich** entdeckten Verhältniſs übereinstimmen, daſs in den krystallisirten Sauerstoffsalzen des Ammoniaks 2 Atome Wasser enthalten sind, wodurch sie mit den wasserfreien Kalisalzen isomorph werden. Diese Annäherungen beweisen zwar eigentlich nichts, allein sie dürfen doch auch nicht aus dem Gesicht gelassen werden, da sie vielleicht künftig, im Zusammenhange mit anderen Umständen, zur Entscheidung der Frage führen können.

Tabellarische Aufstellung der Resultate von Liebig's Analysen verschiedener vegetabilischer Salzbasen.

		Morphin.	Narcotin.	Strychnin.	Brucin.	Chinin.	Cinchonin.
Resultat des directen Versuchs.	Kohlenstoff	72,340	65,00	76,43	70,88	75,76	77,81
	Wasserstoff	6,366	5,50	6,70	6,66	7,52	7,37
	Stickstoff	4,995	2,51	5,81	5,07	8,11	8,87
	Sauerstoff	16,299	26,99	11,06	17,39	8,61	5,93
Anzahl von einfachen Atomen.	Kohlenstoff	34		30	32	20	20
	Wasserstoff	36	nicht un-	32	36	24	22
	Stickstoff	2		2	2	2	2
	Sauerstoff	6	tersucht.	3	6	2	1
Darnach berechnetes Resultat.	Kohlenstoff	72,20		77,16	70,96	74,39	78,67
	Wasserstoff	6,24		6,72	6,50	7,25	7,06
	Stickstoff	4,92		5,95	5,14	8,62	9,11
	Sauerstoff	16,66		10,11	17,40	9,74	5,16
Ein Atom wiegt		3600,33		2969,82	3447,67	2055,54	1942,05

Vergleicht man in dieser Tabelle die Analysen vom Chinin und Cinchonin mit einander, so ist man von der groſsen Aehnlichkeit in der Zusammensetzung ihres Radicals überrascht, indem das Cinchonin nur 2 Atome Wasserstoff weniger hält als das Chinin, und in dem berechneten Resultat sich ungefähr 0,86 p. C. Kohlenstoff zuviel und $\frac{1}{3}$ p. C. Wasserstoff zu wenig gegen die durch die Analyse gefundene Menge findet. Nimmt man an, diese Basen haben dasselbe Radical, aber in dem Cinchonin verbunden mit 1, und im Chinin mit 2 Atomen Sauerstoff, so wird die Anzahl der Wasserstoffatome im ersteren wie im letzteren 24, und das berechnete Resultat für das Cinchonin nähert sich alsdann noch mehr dem gefundenen, nähmlich 78,175 Kohlenstoff, 7,658 Wasserstoff, 9,053 Stickstoff und 5,114 Sauerstoff. — Die groſse Aehnlichkeit in den meisten Eigenschaften und Verhältnissen dieser Basen scheint diese Vermuthung zu rechtfertigen. Jedoch möchte zu erinnern sein, daſs die Analogie mit höheren Oxyden desselben Radicals in der unorganischen Natur hier in so fern mangelt, als die Säure-Atome in Salzen unorganischer Basen sich mit den Sauerstoffatomen in der Base multipliciren. Hier dagegen bleibt das Verhältniſs der Säure zum Radical, d. h. zum Stickstoff darin, unverändert, was wohl auch auf einen Ammoniakgehalt in der Base deuten könnte. Wollte man dagegen von der Formel für das Chinin 2 Atome Wasserstoff wegnehmen, so würde man erhalten: Kohlenstoff 74,8, Wasserstoff 6,7, Stickstoff 8,7 und Sauerstoff 9,8, was für den Wasserstoff die unwahrscheinliche Abweichung von 0,8 eines Procents von der gefundenen Quantität ausmachen würde. Bemerkenswerth ist es auch, daſs Strychnin und Brucin, die in dem

Digitized by Google

Genus Strychnos zusammen vorkommen, sich dem Verhältniſs nähern; daſs darin ein und dasselbe Radical mit Sauerstoff verbunden wäre, welcher letztere im Brucin doppelt so viel betrüge als im Strychnin; jedoch werden die Resultate einer Berechnung, welche für die Zusammensetzung des Strychnins das Radical des Brucins zu Grunde legt, von dem gefundenen Resultat mehr abweichend, als für Beobachtungsfehler anzunehmen wäre.

Preisfrage über eine Entdeckungs- u. Trennungs-Methode derselben.

La societé de Pharmacie zu Paris hatte für das Jahr 1829—1830 eine Preisfrage folgenden Inhalts ausgesetzt: „eine Reihe von Characteren zu bestimmen, durch welche die vegetabilischen Salzbasen sowohl von einander, als von anderen organischen Körpern erkenntlich und mit einer solchen Zuverlässigkeit unterschieden werden können, daſs sie in gerichtlich-medicinischen Fällen anwendbar seien."

Es hatten sich zwei um den Preis beworben, Donné und Merck *). Die Schriften wurden von Serullas, Bussy, Guibourt, Henry d. J. und Lecanu beurtheilt, welcher letztere den Bericht darüber machte. Donné gründete seine Probe auf zwei Punkte; erstlich, einen Tropfen von der Auflösung der zu untersuchenden Basis zu nehmen, ihn auf einer Glasscheibe verdunsten zu lassen, und alsdann die zurückgebliebene Substanz unter dem zusammengesetzten Microscop zu betrachten, deren verschiedene Krystallisation und Art in fester Form zurückzubleiben, hinreichende Anleitung zur Erkennung der Basis geben solle; und zweitens, sie mit Jodgas und Bromgas in Berührung kommen zu lassen, und aus der ungleichen Beschaffenheit der entstandenen Farbe die Natur der Basis, mit der man

*) Journal de Pharmacie. XVI. 372.

Digitized by Google

es zu thun hat, zu beurtheilen, wie schon früher Donné angegeben hatte (Jahresb. 1830, p. 214.). Die mit der Prüfung beauftragte Commission, obgleich sie der in Donné's Arbeiten enthaltenen zahlreichen Thatsachen vortheilhaft erwähnt, fand doch, bei Wiederholung der hauptsächlichsten derselben, so abweichende Resultate, daſs sie Donné's Unterscheidungsmethode nicht für annehmbar erklären konnte.

Merck war weit gründlicher zu Werke gegangen, wiewohl auch seine Bemühungen, nach dem Urtheile der Commission, nicht die volle Zuverlässigkeit in den Vorschriften erlangt haben, die für eine juridische Gewiſsheit nothwendig erforderlich und für eine Belohnung Bedingung waren. Inzwischen hat er die schärſsten Unterscheidungszeichen der am meisten vorkommenden vegetabilischen Salzbasen gesammelt und zusammengestellt, und hat gezeigt, wie sie, vermittelst verschiedener Auflösungsmittel, getrennt werden können; indem er dabei zugleich manches früher Unbekannte entdeckte, wie z. B. daſs Strychnin in wasserfreiem Alkohol unlöslich, und dadurch von Brucin, welches sich darin auflöst, mit Genauigkeit trennbar ist. Um aus einem Magen-Inhalt diese Basen zu sammeln, versetzt er ihn mit concentrirter Essigsäure, verdunstet im Wasserbad zur Trockne, und löst das essigsaure Salz, vermittelst Alkohols, auf, worauf er zur Syrupsdicke verdunstet. Indem er nun diese Masse mit etwas Ammoniak behandelt, wird die Basis abgeschieden, aber verunreinigt durch organische Materien. Sie wird wieder in Essigsäure aufgelöst und kann mit Blutlaugenkohle gereinigt werden, worauf alsdann die Reactionen mit gröſserer Sicherheit gemacht werden können. Endlich hat Merck auch darüber Vor-

Digitized by Google

schriften gegeben, wie in einem Gemenge von mehreren vegetabilischen Basen die einzelnen zu unterscheiden sind. — Meiner Meinung nach hat die Commission den Werth dieser Abhandlung dadurch herabgesetzt, daſs sie ihr dieselbe Aufmunterungs-Medaille, wie Donné's Arbeit, zuerkannt hat, und ich halte Merck's Arbeit für ein kostbares Hülfsmittel für denjenigen, der in die Nothwendigkeit kommt, in gerichtlich-medicinischer Hinsicht über diesen Gegenstand Untersuchungen anzustellen *).

Scharfe Reaction auf veget. Salzbasen.

Serullas **) hat gezeigt, daſs Jodsäure ein sehr gutes Reagens auf vegetabilische Salzbasen ist. Sie bildet damit neutrale Salze, die in Wasser ziemlich löslich und daraus krystallisirt zu erhalten sind; die aber, wenn Jodsäure im Ueberschuſs hinzukommt, ein saures Salz fallen lassen, selbst wenn das Gewicht der Flüssigkeit das mehrere 1000fache der Base beträgt. Dieſs ist besonders mit den Chinabasen der Fall. Der Niederschlag einiger anderer zeigt sich nicht in ganz so verdünnten Auflösungen. Dieser Niederschlag kann auch in sauren Auflösungen, in Alkohol etc. bewirkt werden, denn die Affinität der Jodsäure, saure Salze zu bilden, übertrifft selbst die Affinität dieser Basen zur Schwefelsäure. Als Reagens kann man sich daher einer Auflösung von Chlorjod mit Chlor im Maximum bedienen. Diese Niederschläge detoniren beim Erhitzen mit Explosion, und selbst ist dieſs der Fall gewesen, als man versuchte, sie mit einem harten Gegenstand

*) Diese Abhandlung soll, ihrem ganzen Umfang nach, im Bd. XX. von Trommsdorff's neuem Journal der Pharmacie enthalten sein, welches Journal die Akademie der Wissenschaften nicht besitzt.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 68.

Digitized by Google

von dem Glase, worauf sie ſaſsen, abzulösen. Mit den neutralen jodsauren Salzen dagegen ist dieſs nicht der Fall; diese zersetzen sich beim Erhitzen mit Geräusch und Hinterlassung von Kohle. Die sauren hinterlassen keinen Rückstand und detoniren beim Erhitzen auf Papier bei einer kaum bis zu + 120° gehenden Temperatur.

Strychnin. Behandelt man, nach Henry d. J. *), gepulverte Krähenaugen mit Alkohol und Schwefelsäure (auf $2\frac{1}{3}$ Pfund 40 bis 50 Grammen — oder Gran? in der Abhandlung steht bloſs Gr. — und 2 bis $2\frac{3}{4}$ Quart Alkohol von 0,86) im Wasserbad, so kann man aus der erhaltenen Lösung, nachdem man diese Behandlung mit frischen Mengen wiederholt hat, den gröſsten Theil des Farbstoffs durch pulverförmigen ungelöschten Kalk niederschlagen, indem man diesen in solcher Menge zusetzt, daſs die Säure gesättigt wird, und ein Ueberschuſs zur Aufnahme des Farbstoffs vorhanden ist; ohne daſs man hierbei zugleich die Basen niederschlägt, die nun auf die gewöhnliche Weise leichter rein zu erhalten sind.

Der von Merck beobachteten Unlöslichkeit des Strychnins in wasserfreiem Alkohol, und der dadurch möglichen Scheidung von anderen Basen, habe ich schon Erwähnung gethan. Die mit der Untersuchung seiner Arbeit beauftragte Commission gibt an, daſs die Strychninsalze in der Kälte von Jodkalium gefällt werden, und daſs das jodwasserstoffsaure Strychnin in kochendem Wasser etwas auflöslich, und daraus in nadelförmigen Krystallen zu erhalten ist.

Nach Serullas **) gibt reines Strychnin, mit einer Auflösung von Jodsäure gelinde erhitzt, eine

*) Journal de Pharm. XVI. 752.

**) Journal de Chimie medic. VI. 513.

Digitized by Google

weinrothe Auflösung, welche beim freiwilligen Verdunsten lange Nadeln absetzt, die rosenfarben aussehen, aber beim Waschen mit Wasser farblos werden. Dieses Salz ist in Wasser leichtlöslich und wird beim Kochen zersetzt. In Auflösung färbt sich das chlorsaure Strychnin ebenfalls roth, und krystallisirt in feinen, kurzen, zu Rosetten gruppirten Nadeln.

Hünefeld *) hat eine Methode angegeben, Strychnin und Morphin von einander zu unterscheiden, darin bestehend, daſs man die mit etwas Salpetersäure versetzte Salzbase sehr gelinde erhitzt, so daſs die rothe Farbe in die gelbe übergeht, und nun, so wie die Flüssigkeit eine tiefe Malagafarbe annimmt, allmählig in kleinen Antheilen wasserstoffschwefliges Schwefelammonium zutropft, wodurch bei Strychnin die rothe Farbe wieder zum Vorschein kommt, bei Morphin aber nicht. Zuweilen wird sie violett, bis blau. Diese Erscheinung findet nicht eher statt, als bis das Strychnin anfängt, von der Säure zersetzt zu werden. Als Factum ist dieſs interessant, aber als Unterscheidungszeichen von Morphin betrachtet, so ist das Verhalten des letzteren zu Jodsäure und Stärke, oder zu Eisenoxydsalzen leichter auszumitteln.

Serullas **) hat das jodsaure und chlorsaure Brucin. Brucin beschrieben. Ersteres färbt sich roth und krystallisirt nicht. Bekommt man Krystalle, so rühren sie von etwas jodsaurer Kalkerde her, von kleinen Mengen dieser Erde im Brucin. Das chlorsaure Brucin färbt sich ebenfalls roth, krystallisirt aber leicht in rhomboëdrischen Krystallen, die roth

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 435.

**) Journ. de Ch. med. VI. 514. 518.

Digitized by Google

aussehen, sich aber mit Wasser farblos waschen lassen. Es ist viel schwerlöslicher, als das Strychninsalz.

Morphin. Liebig *) hat gefunden, daſs das Morphin Krystallwasser enthält, welches beim Erhitzen entweicht, indem die vorher klaren Krystalle undurchsichtig, weiſs werden. Es beträgt $6\frac{1}{7}$ p. C. vom Gewicht der Krystalle, was auf 1 Atom Morphin 2 At. Wasser ausmacht.

Das schwefelsaure Morphin enthält, nach seinen Versuchen, 6 Atome Wasser, wovon 4, die 9,63 p. C. vom Gewicht des Salzes ausmachen, beim Erhitzen bis zu + 100° — 120° entweichen, aber wieder sehr schnell vom Salz aus der Luft aufgenommen werden. Die andern beiden Atome betragen 4,66 p. C., und lassen sich nicht ohne Zerstörung des Salzes abscheiden. In 100 Th. besteht das Salz aus 14,29 Wasser und 85,71 wasserfreiem Salz, worin 10,33 Schwefelsäure und 75,38 Th. Morphin enthalten sind.

Serullas **) hat gezeigt, daſs Jodsäure und Morphin sich gegenseitig zersetzen, indem Jod frei wird, und die Flüssigkeit sich davon färbt und den Geruch darnach annimmt. Diese Reaction ist so empfindlich, daſs sie bemerkbar wird, wenn 1 Gran Morphin in 7000 Gran Wasser aufgelöst oder damit gemengt ist. Sie findet auch eben so gut mit dem essigsauren Morphin statt. Um die Reaction zu machen, reibt man die Probe mit ein wenig Stärkekleister zusammen, und setzt dann Jodsäure hinzu, wodurch die Masse blau wird. Man kann sich dieser Probe auch beim Opium bedienen, indem ein

---

*) Poggend. Annalen. XXI. 16.

**) Annal. de Ch. et de Ph. XLIII. 211.

Digitized by Google

Tropfen Opiumtinctur, mit Stärkekleister versetzt, bei Zumischung von Jodsäure blau wird. Keine der anderen bis jetzt versuchten vegetabilischen Salzbasen besitzt diese Eigenschaft. Das Morphin wird dabei zersetzt, ohne daſs sich ein Gas entwickelt, und ohne andere sichtbare Veränderung, als daſs Jod frei wird. Läſst man die braune Flüssigkeit an der Luft stehen, so geht das Jod weg und es bleibt eine gelbe Flüssigkeit, worin ein gelber Niederschlag, dessen Menge bei fernerer freiwilliger Verdunstung zunimmt, und der ein krystallinisches Pulver bildet. Beim Erhitzen bis zu + 125° bis 130° brennt dieser gelbe Körper mit einer gelinden Explosion ab. Von Wasser wird er rosafarben. Schweflige Säure scheidet daraus Jod ab, Schwefelsäure ist ohne Wirkung darauf. — Es wäre wohl möglich, daſs dieser Körper von analoger Beschaffenheit wie Welter's Bitter (Kohlenstickstoffsäure) wäre, und daſs Jodsäure oder eine niedrigere Oxydationsstufe desselben darin dieselbe Rolle wie die Salpetersäure in der Kohlenstickstoffsäure spielte.

Dagegen läſst sich, nach Serullas *), das Morphin mit Chlorsäure vereinigen, und bildet damit ein in regelmäſsigen Prismen krystallisirtes Salz. Salpetersäure färbt dasselbe gelb, nicht roth. Bei gelinder Hitze wird es rasch zersetzt, unter Aufblähung und Verkohlung.

Mit Jodkalium geben die Morphinsalze einen schwerlöslichen Niederschlag **).

Nach Blondeau ***) soll Opium, wenn man es vor der Ausziehung des Morphins in Gährung

---

*) Journal de Chimie med. VI. 517.

**) Journal de Pharm. XVI. 385.

***) Journal de Chimie med. VI. 97.

Digitized by Google

versetzt, mehr und reineres Morphin liefern, als nach der gewöhnlichen Methode, und sich die Ausbeute nach diesem Verfahren zu der des letzteren ungefähr wie 8 : 5 verhalten. Ein Kilogramm Opium wird mit 2 Kilogr. Wasser, 100 Grammen Honig und 60 Gr. Hefe angerührt, und eine Woche lang in einer Temperatur von + 20° bis 25° stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hat die Masse ausgegohren, man filtrirt, wäscht den Rückstand etwas aus und preſst ihn, und fällt die Flüssigkeit mit Ammoniak. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und getrocknet, und darauf mit Wasser ausgezogen, welches mit ein wenig Salzsäure sauer gemacht ist. Wenn dieses, ohne daſs alle Säure gesättigt ist, nichts mehr auflöst, verdunstet man es, bis die Masse beim Erkalten erstarrt. Sie besteht aus salzsaurem Morphin, welches man auspreſst und mit ein wenig kaltem Wasser abwäscht, worauf man es wieder in Wasser auflöst und mit Blutlaugenkohle kocht, wodurch es farblos erhalten wird. Aus diesem Salz wird alsdann das Morphin durch Ammoniak gefällt. Robiquet und Guibourt *) haben diese Angabe durch Versuche bestätigt gefunden.

Chinin und Cinchonin.

Vor einiger Zeit suchte Sertürner darzuthun, daſs in der Chinarinde noch eine Salzbase enthalten sei, die eine stärker fiebervertreibende Kraft habe, als die vorher bekannten, und die er Chinoïdin nannte. Sie sollte, an Schwefelsäure gebunden, in der Mutterlauge enthalten sein, woraus die gewöhnlichen Chinasalze angeschossen sind, und die nicht weiter zum Krsytallisiren zu bringen ist. Diese Angabe hat mehrere Versuche veranlaſst, aus deren

Schluſs-

*) Journal de Pharm. XVI. 84.

Schluſsresultat hervorging, daſs diese Mutterlauge noch viel von den Chinabasen enthalte, aber in einem Zustande, der ihrer Krystallisation hinderlich ist. Henry d. J. und Delondres *) haben darüber eine Menge von Versuchen angestellt, aus denen hervorgeht, daſs die schwefelsauren Basen darin, mit einer Pflanzenmaterie von harzartiger Natur verbunden, enthalten seien, welche den Verbindungen der Basen mit Säuren folge, und mit ihnen auch gefällt werde. Sie fanden jedoch, daſs eine Portion dieser Materie abscheidbar und für sich zu erhalten sei, wenn die damit verbundene Base in Schwefelsäure aufgelöst, und mit überschüssigem kaustischen Kali gefällt werde, welches sich alsdann einer Portion der harzigen Materie bemächtige, und woraus diese, durch Sättigung des Kali's mit einer Säure, sich beim Abdampfen in Gestalt einer dunklen, bitter schmeckenden, in Alkohol löslichen Masse abscheide, die, zu reinem Chinasalz gemischt, sein Krystallisations-Vermögen bedeutend vermindert. — Die Basen davon in reinem Zustande abzuscheiden, glückten drei Methoden: 1) Ausfällung mit neutralem oxalsauren Ammoniak; 2) Ausfällung mit Jodkalium, wodurch schwerlösliches jodwasserstoffsaures Chinin und Cinchonin entsteht; und 3) Fällung mit Galläpfelinfusion und Zersetzung des Niederschlags durch Bleizucker. Eine von Vaillant d. Ä. angegebene Methode glückte ebenfalls gut: Man schmilzt die harzhaltige Base mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Terpenthin zusammen, und zieht alsdann die Base mit verdünnter Salzsäure aus, worauf man die Auflösung mit Blutlaugenkohle behandelt. Um sie aber recht

*) Journal de Pharm. XVI. 144.; daraus im Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 242.

rein zu bekommen, muſs man sie wieder niederschlagen, und noch einmal mit Terpenthin schmelzen. Thonerdehydrat, Zinnoxydul, Bleioxyd und Bleiessig wurden vergebens versucht. Guiburt *) fand, daſs, wenn man 1 Th. Mutterlauge von 1,14 spec. Gew. mit 1 bis $1\frac{1}{5}$ einer Kochsalz-Lösung von ebenfalls 1,14 spec. Gew. vermischt, und 10 Minuten lang unter beständigem Umrühren kocht, ein Coagulum entsteht, von welchem sich eine farblose Auflösung abgieſsen läſst. Das Coagulum wird noch einige Mal mit frischer Salzlösung gekocht, und aus diesen Flüssigkeiten schlägt dann Ammoniak die Salzbasen farblos nieder. Das Coagulum ist in Wasser löslich. Es wird aufgelöst und in kleinen Antheilen mit der filtrirten salzhaltigen, ammoniakalischen Flüssigkeit vermischt, bis die freie Säure in der harzartigen Masse neutralisirt ist, wobei ein brauner Niederschlag entsteht, von dem eine klare, fast farblose Flüssigkeit abfiltrirt, welche man mit dem übrigen Salzwasser, und, wenn es nöthig ist, mit noch zugesetztem Ammoniak niederschlägt. Die gefällte Chinabase enthält gewöhnlich sehr viel aus der zur Reinigung angewandten Knochenkohle herrührenden phosphorsauren Kalk, von dem sie durch Auflösen in Alkohol zu reinigen ist. In dem Rückstand dieser Mutterlauge ist nur Cinchonin und kein Chinin. Der bei der zweiten Operation erhaltene braune Niederschlag wird zwar nicht mehr vollständig von Wasser aufgelöst, kann aber noch einmal mit Gewinn auf gleiche Weise mit dem ammoniakhaltigen Wasser behandelt werden.

Durch Sättigung von trocknem Cinchonin und

*) Journal de Ch. med. VI. 353.

Chinin mit trocknem Salzsäuregas fand **Liebig** *), daſs die von diesen Basen mit Schwefelsäure gebildeten Salze, die wir seither saure nannten, in ihrem Sättigungsverhältniſs dem chlorwasserstoffſauren Salz entsprechen, und also die neutralen schwefelsauren Salze dieser Basen sind, während dagegen die früher sogenannten neutralen auf 1 At. Säure 2 Atome Basis enthalten, und also basische sind. — Er fand, daſs das in diesem Sinne basische schwefelsaure Chininsalz, bei $+100^{0}$ fatiscirt, aus 85,83 Chinin, 10,00 Schwefelsäure und 4,17 Wasser besteht, welches letztere ohne Zerstörung des Salzes nicht zu entfernen ist.

Winckler **) hat das phosphorsaure Chinin als ein sehr schwerlösliches Salz beschrieben; man erhalte es durch Fällung von phosphorsaurem Ammoniak mit salzsaurem oder mit in der eben erwähnten Bedeutung neutralem schwefelsauren Chinin. — Dieses Salz wurde sonst für in Wasser ziemlich leicht löslich gehalten. Nach **Winckler** ist es ein blendend weiſses, krystallinisches Pulver, welches 480 Th. kalten und 140 Th. kochenden Wassers zur Auflösung bedarf. Aus dieser Auflösung krystallisirt es in feinen glänzenden Nadeln, und beim freiwilligen Verdunsten in rechtwinkligen Prismen. Es ist in Essigsäure, in allen stärkeren Säuren und in einigen Salzlösungen löslich. Er fand es aus 87 Chinin und 13 Phosphorsäure, ohne Wasser, zusammengesetzt.

Nach **Serullas** ***) vereinigt sich sowohl Jodsäure als Chlorsäure mit Chinin und Cinchonin, und

---

*) Poggend. Annalen, XXI. 26.

**) Buchner's Repert. XXXIV. 260., XXXV. 298.

***) Journal de Ch. med. VI. 513.

Digitized by Google

beide bilden mit ihnen in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirende Salze, die sich bei gelindem Erhitzen leicht zersetzen und Kohle hinterlassen.

Winckler *) hat das im vorigen Jahresb., p. 192., von Caillot angegebene Verhalten, daſs sich das Quecksilberchlorid mit Salzen von vegetabilischen Salzbasen zu Doppelsalzen verbinde, durch einige Versuche bestätigt gefunden. Er fällte salzsaures Chinin mit Quecksilberchlorid und analysirte den Niederschlag, wobei er 70,5 salzsaures Chinin und 29,5 Quecksilberchlorid bekam. Der Chlorgehalt ist in beiden gleich. Caillot fand ein anderes Verhältniſs = 60,43 : 39,57. Winckler fand, daſs, wenn nach Ausfällung dieses Salzes die Flüssigkeit mit Jodkalium vermischt wurde, ein neuer Niederschlag entstand, den er als eine Verbindung von Quecksilberjodid mit salzsaurem Chinin betrachtet. Die Existenz dieser Verbindungen, meint Winckler, spreche ganz besonders zu Gunsten der von Bonsdorff'schen Ansicht, nach welcher das Quecksilberchlorid eine Säure, und das salzsaure Chinin eine Basis (?) ist, weshalb er die Verbindung chlorquecksilbersaures salzsaures Chinin nennt. — Die Arten zu sehen sind sehr verschieden. Mir scheint diese basische Natur des Chinins, nachdem seine alkalischen Eigenschaften durch Salzsäure neutralisirt sind, ein schwieriges Problem zu sein.

Veratrin. Serullas **) hat gezeigt, daſs jodsaures und chlorsaures Veratrin nicht krystallisiren, sondern zu bernsteingelben, gummiartigen Massen eintrocknen.

Corydalin. Peschier ***) hat das Corydalin einer Prü-

---

*) Buchner's Repert. XXXV. 57.

**) Journal de Ch. med. VI. 514. 519.

***) Pharmaceutisches Centralblatt, 1830. p. 404.

Digitized by Google

fung unterworfen und Wackenroder's Resultate bestätigt gefunden. Letzterem gelang es nicht, von dieser Base ein salpetersaures Salz darzustellen, da sie von der Säure zersetzt wird; Peschier indessen erhielt es sehr leicht durch Fällung von vollkommen neutralem schwefelsauren Corydalin mit salpetersaurem Baryt; es bildete prismatische Krystalle, und wurde, wie es häufig mit den Salzen dieser Basis geschieht, nach zu starkem Abdampfen harzartig.

Auch aus Fumaria officinalis will Peschier eine eigene Basis ausgezogen haben, die in Wasser und in Alkohol löslich und in Aether nicht löslich sei, und von Galläpfelinfusion nicht gefällt werde. Diese Angabe scheint noch einer Bestätigung zu bedürfen.

Auch will Peschier in Fumaria officinalis eine eigene Säure gefunden haben. Da diese Pflanze sehr allgemein und dazu noch ein gewöhnliches Arzneimittel ist, so dürfen wir wohl hoffen, dafs Peschier diese bis jetzt nur halb gemachten Entdekkungen vollende.

Buxin.

Fauré *) hat im Buxbaum eine neue Salzbasis entdeckt, die er Buxin nennt. Sie ist in allen Theilen der Pflanze enthalten, am meisten aber in der Rinde, die davon 4 Gran auf die Unze gab. Um sie ausziehen, löst man das Alkohol-Extract von der Rinde in Wasser auf, kocht mit Talkerde, wäscht aus, trocknet und löst in kochendem Alkohol, welcher nach dem Verdunsten eine durchsichtige, rothbraune Masse hinterläfst, die ihre Farbe hartnäckig beibehält, aber doch durch Behandlung

*) Journal de Pharm. XVI. 428. Daraus im Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 458.

Digitized by Google

mit Blutlaugenkohle farblos zu erhalten ist. Diese ist das Buxin. Es krystallisirt nicht, schmeckt bitter, aber nicht scharf, bläut ein geröthetes Lackmuspapier, ist in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in kochendem löslich, sehr löslich in Alkohol und wenig in Aether. Von Alkali wird es nicht aufgelöst; von Salpetersäure wird es zersetzt. Seine Salze schmecken bitterer, als das Buxin selbst; von Alkalien wird es daraus als eine gelatinöse Masse niedergeschlagen. Das schwefelsaure Salz bildet warzenförmige Krystalle.

Stärke. Bourlet *), einem Stärkefabrikant zu Paris, ist es gelungen, aus in Frankreich gewachsenen Eicheln eine Stärke zu gewinnen, die ohne alle Bitterkeit ist; auch sind die davon bereiteten Gerichte vollkommen so schmackhaft, wie die von Kartoffelstärke, riechen aber etwas nach Eicheln. Ueber die Zuträglichkeit dieses Nahrungsmittels hat das Ministerium das Urtheil der Academie de medicine verlangt, die antwortete, dafs es ohne allen Nachtheil anwendbar sei. — Der Gebrauch dieses Nahrungsmittels sollte noch weniger bei uns (in Schweden) versäumt werden.

Pollen. Macaire Prinsep **) hat das Pollen der Ceder analysirt. Es ist gelb, pulverförmig, geschmack- und geruchlos, und verbrennt in der Lichtflamme nicht so gut wie Lycopodium. Es enthält äpfelsaures und schwefelsaures Kali, phosphorsauren Kalk, Kieselerde, Zucker, Gummi, gelbes Harz und eine stärkeartige unlösliche Substanz. Weder dieses Pollen noch das Lycopodium gab bei der Analyse Stickstoff, sondern nur:

---

*) Journal de Ch. med. VI. 603.

**) Journal of Science. April to Juny, 1830. p. 423.

Digitized by Google

	Cedernpollen.	Lycopodium.
Kohlenstoff	40,0	52,2
Sauerstoff	48,3	39,2
Wasserstoff	11,7	8,6

Dieſs stimmt nicht mit den älteren Angaben überein, nach denen das Pollen aus Lycopodium mit Kali Ammoniak entwickelt, und beim Faulen im feuchten Zustande wie alter Käse riecht.

Winckler *) hat das Lycopodium untersucht und findet es, gleich der Stärke, von einer unlöslichen Hülse umgeben, die durch Reiben auf einem Reibsteine zerstört werden könne, worauf Wasser die löslichen Bestandtheile leichter ausziehe, welche $12\frac{1}{2}$ p. C. betragen. Nach dem Verdunsten hinterläſst das Wasser eine hellgelbe, glänzende, spröde Masse, die sowohl in kaltem als warmen Wasser leicht auflöslich, aber in Alkohol und Aether unlöslich ist. Eine concentrirte Auflösung davon wird von Jodtinctur gefällt, welche dieser Substanz eine Orangefarbe ertheilt. Wird das in kaltem Wasser nicht lösliche Lycopodium mit Wasser gekocht, so erhält man eine Auflösung, die zwar nicht kleisterartig ist, die aber mit Jod blau wird, und also Stärke enthält.

Verseifung u. Zusammensetzung fetter Oele.

Gusserow **) hat eine Reihe von Untersuchungen über fette Oele und ihre Verseifung angestellt, wodurch er im Ganzen Chevreul's Resultate bestätigte, jedoch auch verschiedene Beiträge und nähere Bestimmungen lieferte. Als die beste Art, aus einem Oel Elain und Stearin abzuscheiden, findet Gusserow das Pressen zwischen erneueten Lagen von Löschpapier, bei einer dem Erstarrungspunkt

*) Buchner's Repert. XXXIV. 58.

**) Kastner's Archiv für Ch. u. Meteorol. I. 69 u. 219.

Digitized by Google

des Elains nahe liegenden Temperatur; welche Temperatur aber, zur Erlangung eines zuverlässigen Resultats, bekannt sein muſs. Er fand z. B., daſs Mandelöl nur eine Art von Fett enthält, welches bei — 10° erstarrt; wird es bei dieser Temperatur gepreſst, indem Papier und Presse ebenfalls dieselbe Temperatur haben, so erhält man kein leichter schmelzbares Fett daraus. Auch Mohnöl und Leinöl scheinen nur aus einer Art von Fett zu bestehen. Seine Scheidungsmethoden für die durch die Verseifung gebildeten Stoffe, scheinen eine schärfere Scheidung zu gestatten, als die von Chevreul. Um z. B. den Oelzucker zu bekommen, saponificirte er mit Natron, welches in nicht bemerkenswerthem Ueberschuſs zugesetzt wurde, und fällte aus der Flüssigkeit die Verbindung mit einer Kochsalzlösung. Der Niederschlag wurde ebenfalls mit Kochsalzlösung gewaschen, und die erhaltenen Lösungen im Wasserbad zur Trockne verdunstet, worauf der Oelzucker mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen wurde. Die Natron-Verbindung der fetten Säuren wurde durch Salzsäure zersetzt, und da sie nicht vollkommen gestanden, wurden die letzten Antheile mit Aether von der Flüssigkeit abgenommen. Zur Scheidung der fetten Säuren wurden sie durch doppelte Zersetzung in neutrale Bleisalze verwandelt. Kalter Aether löst das ölsaure Bleioxyd auf, und läſst das margarin- und talgsaure zurück, und zwar mit einer solchen Schärfe, daſs, wenn diese Säuren in bekannter relativer Menge mit einander vermischt und mit Bleioxyd verbunden wurden, jede in ihrer richtigen Menge wiederbekommen wurde. Allein diese Behandlung mit Aether muſs kalt geschehen und so lange fortgesetzt werden, als der Aether nach dem Verdunsten noch etwas zurück-

Digitized by Google

läſst. Die erhaltene Margarinsäure erstarrte stets zwischen + 58,7 und 60°, und nicht bei + 60°, wie Chevreul fand. Dagegen erstarrte die Oelsäure noch nicht bei — 6°. Bei der Talgsäure und Margarinsäure glückte es ihm nicht, ein eben so genaues Scheidungsmittel aufzufinden. In Betreff der Zahlen für die Quantitäten von Stearin und Elain, und die relative Menge der Seifenbildungs-Producte muſs ich auf die Abhandlung verweisen, und führe hier nur Einiges über die theoretischen Betrachtungen an, die mit Gusserow's Arbeit im Zusammenhang stehen. Die Zusammensetzung des Oelzuckers bestimmt er folgendermaaſsen: Chevreul hatte gefunden, daſs eine Lösung davon, im luftleeren Raum über Schwefelsäure bis zu einem spec. Gew. von 1,27 concentrirt, worüber hinaus es selbst in Monaten nicht wieder zunahm, bestehe aus:

	Chevreul's Analyse.	Atome.	Rechnung.
Kohlenstoff	40,071	3	39,6
Sauerstoff	51,004	3	51,8
Wasserstoff	8,925	8	8,6

Allein hier ist auch das nicht zur Zusammensetzung gehörende Wasser mit einbegriffen, und wenn man es nach der Gewichtszunahme bestimmt, welche die Seifenbildungsproducte im Vergleich mit dem Gewicht des angewandten Oeles zeigen, so sind bei dem Oelzucker, nach einer Mittelzahl von 4, jedoch ziemlich abweichenden Versuchen, 18,58 p. C. seines Gewichts als Wasser zu rechnen, was wiederum so nahe 1 At. Wasser ausmacht, daſs dieses auf 100 Th. Oelzucker 19,42 wiegt. Die wirkliche Zusammensetzung des Oelzuckers läſst sich dann durch $3CH + 2O$ repräsentiren. — Um sich nun eine Vorstellung von dem Vorgange bei der Verseifung zu machen, nimmt Gusserow an, wie schon

Digitized by Google

Chevreul vorschlug, daſs die fetten Säuren nicht als wasserhaltige Säuren, sondern als Wasserstoffsäuren zu betrachten seien, die im Fette nicht als solche enthalten wären, sondern mit welchen, statt des Wasserstoffes, eine gewisse Menge Kohlenwasserstoff, CH, verbunden wäre, analog z. B. der Zusammensetzung der Aetherarten. Bei der Verwandlung der Fette in Seife, vermittelst einer Base, vereinige sich der Sauerstoff der letzteren mit dem Kohlenwasserstoff zu Oelzucker, und das Radical der Wasserstoffsäure mit dem Metall, nach welcher Ansicht daher die neuen Salze, z. B. Margarinblei, Elainblei, und nicht margarinsaures Bleioxyd, ölsaures Bleioxyd genannt werden müſsten. Es ist ziemlich leicht einzusehen, wie diese Ansicht künftig einmal zu einer wahrscheinlichen Erklärungsweise der Zusammensetzung fetter Körper dienlich sein werde; allein hierzu müſsten die Analysen hinreichend wiederholt und nicht bloſse Annäherungen sein. Uebrigens klingt es sonderbar genug, Wasserstoffsäuren anzunehmen, die Sauerstoff enthalten, wenn man nicht von dem Gesichtspunkte ausgeht, daſs alle wasserstoffhaltigen Sauerstoffsäuren als Wasserstoffsäuren betrachtet werden können, in welchem Falle **Gusserow's** Ansicht, wenn sie richtig wäre, auch durchgeführt werden könnte, wenn die fetten Säuren, wie man es wirklich findet, den wasserhaltigen Sauerstoffsäuren analog betrachtet würden. — In einem späteren Theil hat **Gusserow** durch Berechnungen darzulegen gesucht, daſs die Zahlenresultate der Versuche mit dieser theoretischen Ansicht übereinstimmen. Nach dieser kann die Saponification nicht statt finden, ohne daſs Wasser gegenwärtig ist, welches zersetzt wird. Inzwischen ist es bekannt, daſs sie mit bloſsem Baumöl und Bleioxyd statt fin-

Digitized by Google

det; allein für dieſen Fall ſucht Gusserow zu zeigen, daſs man dabei keinen Oelzucker bekomme, ſondern daſs ſtatt deſſen Eſſigſäure gebildet werde. Jedoch iſt es ganz klar, wie dieſe Eſſigſäurebildung der theoretiſchen Erklärung zu Statten komme. — Ehe ich Gusserow's verdienſtvolle Arbeit verlaſſe, will ich aus ſeiner Abhandlung einen Verſuch anführen, der auffallend ausſieht: digerirt man reines ölſaures Blei mit Stearin von Baumöl (Proportionen ſind nicht angegeben) 24 Stunden lang, unter öfterem Umſchütteln, bei + 100 bis 110°, ſo findet man den gröſsten Theil des ölſauren Bleies verſchwunden und in margarinſaures verwandelt. In Betreff dieſes Reſultats könnte man eine Menge Fragen aufwerfen, zu deren Beantwortung keine Andeutungen gegeben ſind. Es ſcheint damit gemeint zu ſein, daſs das Stearin, indem es ſich in Margarinſäure verwandelt, an die Oelſäure Beſtandtheile abgebe, welche dieſelbe in Elain verwandeln.

Houzeau *) hat de Saussure's Verſuche über die Sauerſtoff-Abſorption der fetten Oele wiederholt, und dabei folgende Hauptreſultate erhalten. Trocknende Oele ſaugen mehr Sauerſtoff auf, als die, welche ſchmierig bleiben; es dauert jedoch lange, ehe alle Abſorption beendigt iſt; Wärme, und beſonders directes Licht, befördern ſie; die Oele werden dabei verändert, und ſind in dieſem Zuſtande in Alkohol löslicher; es wird etwas Kohlenſäure entwickelt, allein der meiſte Sauerſtoff bleibt mit dem Oele verbunden. Bei Vergleichung dieſer allgemeinen Reſultate mit denen von Unverdorben über das Leinöl (Jahresbericht 1831,

*) Pharmaceut. Centralblatt 1830, p. 113.

p. 206.) sieht man leicht, wie wenig man die Kenntnisse durch Untersuchungen bereichert, die sich, wie die von Houzeau, nur bei einer Seite einer Erscheinung aufhalten.

Lorbeeröl. Hancock *) beschreibt einige interessante Erscheinungen beim Lorbeeröl, welches bekanntlich ein Mittelding zwischen fetten und flüchtigen Oelen bildet. Vermischt man gleiche Theile reinen Aether und Weingeist von 0,89 bis 0,90, und gieſst in dieses Gemische ein wenig Lorbeeröl, so bleibt es, obgleich es ein gröſseres spec. Gewicht als der Aether hat, auf dem Gemische schwimmend und flüssig. Die Erklärung davon ist, daſs es aus dem Weingeist so schnell Aether aufnimmt, daſs das Oel leichter, und der Weingeist schwerer wird. — Tropft man nach und nach in Lorbeeröl Spiritus vini rectificatus, so sieht man, wie kleine Tropfen Alkohol viele Stunden lang durch das Oel hinauf und hinab zu gehen anfangen, bis endlich der Weingeist zu Boden gesunken ist, wo er sich dann mit einem flüchtigen Oel aus dem Lorbeeröl gesättigt zu haben scheint.

Verbindung der flüchtigen Oele mit Jod. Im vorigen Jahresberichte, p. 209., führte ich Winckler's Versuche über die Verbindung der flüchtigen Oele mit Jod an. Sie sind von Flashoff **) bestätigt worden, der ferner noch fand, daſs solche flüchtige Oele, die mit Jod nicht verpuffen, wie Ol. menthae piper. und crispae, rutae, tanaceti, carvi, petroselini, diese Eigenschaft bekommen, wenn man sie mit einer geringen Menge Terpenthinöl vermischt. Bei diesen Verpuffungen findet jedoch keine Lichtentwickelung statt.

---

*) Edinb. Journ. of Science. N. S. III. 48. 51.

**) Brandes Archiv. XXVIII. 225.

Winckler *) hat auszumitteln geſucht, was vorgeht, wenn ſich Terpenthinöl mit Jod verbindet. Er hatte gefunden, daſs dieſes Oel mit Jod nicht verpuffe, daſs aber ihre gegenſeitige Einwirkung am beſten vor ſich gehe, wenn ſie ſich in Gasform treffen. Unter eine gut ſchlieſsende Glasglocke ſtellte er in zwei offenen Gläſern 1 Unze Terpenthinöl und 1 Drachme Jod neben einander, welches letztere durch vorhergegangenes Schmelzen von Waſſer befreit war. Nach 10 Tagen fanden ſich im Jodglaſe zwei Subſtanzen, eine dunkle Flüſſigkeit und eine braune ſchmierige Maſſe, die durch Abgieſsen von einander getrennt wurden. Die Flüſſigkeit hält Winckler für eine concentrirte Auflöſung von Jodwaſſerſtoffſäure in Waſſer und geſättigt mit aufgelöſtem Jod (er nennt ſie jodwaſſerſtoffige Säure), und die ſchmierige Maſſe für ein Harz, gebildet aus den Beſtandtheilen des Terpenthinöls und verbunden mit Jod. Den Waſſergehalt nimmt er, nach ſeinen, keinesweges befriedigenden Verſuchen, zu 16,41 p. C. an. Bekanntlich haben mehrere Chemiker, die das Terpenthinöl analyſirten, keinen Sauerſtoff darin gefunden; man ſieht alſo nicht ein, wie ſich hier Waſſer bilden konnte, und da Winckler keinen Verſuch anführt, der bewieſe, daſs er es gefunden hat (denn bei der Analyſe nahm er für Waſſer, was nicht Harz, Jod oder Jodwaſſerſtoff war), ſo muſs man den Waſſergehalt dieſer Flüſſigkeit vorläufig in Zweifel ziehen. Das Harz enthielt 57,44 Harz und 42,56 Jod, die auf die Weiſe getrennt wurden, daſs das abgewaſchene Harz mit dem gleichen Gewicht Kalilauge digerirt, und zur Wegſchaffung der anhängen-

*) Buchner's Repertor. XXXIV. 378.

den Flüssigkeit mit Branntwein gewaschen wurde, worauf das Jodharz (welches sich beim Trocknen schwärzte, und beim Verbrennen einen nach Hydriodsäure riechenden Rauch gab) in Aether aufgelöst und mit Kalilauge geschüttelt wurde, welche das Jod nebst etwas Harz aufnahm; nach Verdunstung des Aethers blieb das Harz zurück. Es hatte eine rothgelbe Farbe, war geschmack- und geruchlos, schmelzbar, brennbar mit balsamischem Geruch, und selbst in kochendem Alkohol wenig löslich. Da auch dieses Harz keinen Sauerstoff hätte enthalten müssen, wenn es sich anders nicht bei der zur Abscheidung des Jods damit vorgenommenen Behandlung in seiner Zusammensetzung verändert hatte, so hätte es eine nähere Untersuchung verdient. Doch sagt Winckler, daſs es bei der trocknen Destillation, auſser einem Brandöl, ein Wasser gebe, welches weder alkalisch noch sauer sei. Er hält diese Versuche für beweisend, daſs die Wirkung des Jods auf flüchtige Oele analog sei mit seiner Wirkung auf Schwefelwasserstoff, mit dem Unterschiede, daſs durch den Sauerstoffgehalt des Oels eine vollständige Abscheidung des Kohlenstoffs verhindert werde. Allein im Terpenthinöl, was hier als Beispiel diente, soll kein Sauerstoff enthalten sein, es hätte da wenigstens Jodwasserstoffsäure und Kohle oder Jodkohlenstoff erhalten werden müssen, wenn die Erklärung gegründet wäre. — Ich habe mich bei diesem Versuche aus dem Grunde etwas länger, als ich sonst gesollt hätte, aufgehalten, weil er von der Natur ist, daſs daraus wichtige Resultate hervorgehen können, wenn der Verlauf genau beobachtet und richtig beurtheilt wird.

Digitized by Google

Rosenöl.

Göbel*) hat ein aus der Gegend des Azow'schen See's direct erhaltenes Rosenöl untersucht, welches er von dem in Deutschland verkauften Rosenöl verschieden fand. Es erstarrte *einige* Grade unter 0 und wurde erst bei + 22,5 flüssig. In Alkohol war es schwerlöslich, der, bei einem spec. Gewicht von 0,815 und bei + 18°, nicht mehr als $\frac{1}{160}$ seines Gewichts davon auflöst. Wasser nahm $\frac{1}{8000}$ davon auf. Nach der Analyse, wobei Eläopten und Stearopten zusammengenommen wurden, bestand es aus 0,6996 Kohlenstoff, 0,1606 Wasserstoff und 0,1428 Sauerstoff. Dieser Wasserstoffgehalt ist unstreitig einer der gröſsten, die man in einem sauerstoffhaltigen Körper gefunden hat. Stearopten und Eläopten lieſsen sich, wegen der geringen Menge, die zu Gebote stand, nicht trennen; allein da das Stearopten nur 14,2 p. C. Wasserstoff enthält, so ist es klar, daſs der Wasserstoffgehalt des Eläoptens höher als zu 16 p. C. ausfallen müsse.

Stearopten aus Münzöl.

Dublanc **) theilt nähere Beobachtungen über das Stearopten aus Oleum menthae (wie es scheint m. piperitae) mit. Bei — 8° schoſs es aus dem Oele in dreiseitigen Prismen an, und hatte einen scharfen, beiſsenden, etwas ranzigen Geschmack. In wasserfreiem Alkohol und Aether ist es auflöslich. Aus Alkohol, durch Wasser gefällt, sieht es wie Stärke aus. Es schmilzt bei + 20°, brennt nicht in der Lichtflamme, löst sich mit rother Farbe in Salpetersäure auf, und wird zuletzt davon in Oxalsäure verwandelt. Von Alkali wird es nicht aufgelöst.

---

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, I. 473.

**) Journal de Ch. med. VI. 160.

Digitized by Google

Pomeranzenblüthwasser.

Das Pomeranzenblüthwasser pflegt man in Frankreich, wo es in groſser Menge consumirt wird, auf zweierlei Weise zu machen, nähmlich durch Destillation von Pomeranzenblüthen mit Wasser, und aus Neroliöl und Wasser. Da die Kenner das erstere viel angenehmer schmeckend finden, als das letztere, welches stärker riecht, so entstand die Frage, wie man die Bereitungsmethode erkennen könne. Dieſs glückte Le Roy d. Ä. *) vermittelst einiger Tropfen Schwefelsäure, welche dem destillirten Wasser eine rosenrothe Farbe ertheilt; das aus Neroliöl bereitete aber, selbst wenn es mit dem Oele destillirt ist, ganz ungefärbt läſst. Daraus geht hervor, daſs bei der Destillation der Blüthen mit dem Oel noch eine Substanz übergehe, welche die Eigenschaft hat, durch Schwefelsäure roth zu werden. In anderen destillirten Wassern zeigt sich diese Reaction nicht.

Bittermandelöl.

Robiquet und Boutron Charlard **) haben eine Untersuchung über das Bittermandelöl angestellt, und glauben, zufolge derselben, annehmen zu müssen, daſs dieses Oel durchaus nicht in den bittern Mandeln fertig gebildet enthalten, sondern ein Product von der Einwirkung des Wassers auf die Mandeln sei. Die Umstände, auf die sie diese Ansicht gründen, sind folgende: 1) das durch Pressen aus den Mandeln erhaltene fette Oel ist durchaus nicht bitter, und eben so gut wie das aus süſsen Mandeln; wäre ein flüchtiges Oel in den Mandeln enthalten, so müſste es sich bei dem Auspressen in dem fetten Oel auflösen und mit demſelben folgen. 2) Aether zieht aus gepreſsten Mandeln keine Spur eines flüchtigen oder blausäurehaltigen

*) Journal de Ch. med. VI. 313.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 352.

tigen Oels; wird aber die mit Aether ausgezogene Masse mit Wasser befeuchtet, und dann noch einmal mit Aether behandelt, so zieht dieser nun Bittermandelöl aus, welches nach seiner Verdunstung zurückbleibt. 3) Alkohol, in concentrirtem Zustand mit dem gepreſsten Rückstand von bitteren Mandeln digerirt, zieht ebenfalls kein flüchtiges Oel aus, wiewohl nach dieser Behandlung der bittere Geschmack verschwunden ist, und die nach der Einwirkung des Alkohols zurückbleibende Masse bei der Destillation keine Spur von Oel gibt. Dagegen erhält man aus gepreſsten bitteren Mandeln, ohne vorhergegangene Behandlung mit Alkohol, durch Destillation mit Wasser die gewöhnliche Menge von Oel. — Sie geben Vorschriften zu Vorrichtungen für die Destillation des Oels aus Bittermandelkleie, die nicht unmittelbar in das Wasser im Kessel gebracht werden könne, da die Mandeln etwas Stärkeartiges zu enthalten scheinen, welches die Flüssigkeit dick mache und Anbrennen verursache. Was zuerst übergeht, gibt viel Oel, und das dem Oele folgende Wasser ist klar und enthält sehr viel Oel aufgelöst. Auſser demselben scheint es noch einen andern Körper zu enthalten, welcher dem Oele Löslichkeit in Wasser ertheilt; auch ist es an Cyanverbindungen am reichsten, und riecht, nach ihrer Angabe, eher nach freiem Cyan, als nach Cyanwasserstoffsäure. Das später mit dem Oele übergehende Wasser ist von Oel milchigt, wiewohl weniger Oel übergeht, und wenn es aufhört es zu sein, kommt auch kein Oel mehr. Wird das vom Oel geschiedene Wasser destillirt, so erhält man eine nicht unbedeutende Portion Oel, welches gleich zu Anfang der Destillation übergeht.

Bekanntlich hat das Bittermandelöl die Eigen-

Digitized by Google

schaft, in Berührung mit der Luft Sauerstoff zu absorbiren und Benzoësäure abzusetzen. Es entstand die Frage, ob diese Säure darin schon fertig gebildet enthalten war und nur frei wird, oder ob sie sich erst bildet. Es war wahrscheinlich, daſs trockenes Chlorgas die Benzoësäure ausscheiden würde, im Fall sie schon vorhanden war, und sie leiteten daher dieses Gas über eine Schicht von Oel. Es bildeten sich dabei Krystalle, die wie Benzoësäure aussahen. Die hellgelbe Flüssigkeit roch nach Chlorcyan. Mit ein wenig Wasser vermischt, löste sich das Ganze auf, und beim Kochen entwickelte sich Salzsäure, während auf der Oberfläche Benzoësäure zu krystallisiren anfing. Die durch Einwirkung des Chlors gebildeten Krystalle wurden für sich genommen. Sie waren nicht Benzoësäure; in reinem Zustand waren sie geschmack- und geruchlos, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, und daraus wieder krystallisirbar; und in der Wärme ohne Verflüchtigung schmelzbar. Aus diesen Versuchen ziehen die genannten Chemiker den Schluſs, daſs in dem Oele keine Benzoësäure enthalten sei, sondern nur das Radical derselben, durch dessen Oxydation die Säure gebildet werde. Der für diesen Schluſs am meisten sprechende Versuch ist indessen folgender: Sie lieſsen das Oel einen ganzen Monat lang mit einer Lösung von kaustischem Kali in einer damit angefüllten und luftdicht verschlossenen Flasche stehen, und schüttelten es während dessen öfters um. Zuletzt war das sämmtliche Oel in eine Masse von kleinen Krystallen verwandelt, die zu Boden sanken. Diese Krystalle waren indessen nichts anderes, als eine Verbindung des Oels mit dem Alkali, abgeschieden aus der alkalischen Flüssigkeit, die nichts von dem Oele oder seinen Bestandtheilen

Digitized by Google

aufgenommen hatte; diese Krystalle lösten sich im Waschwasser zu einer milchigten Flüssigkeit auf, die sie nur so weit untersuchten, dafs sie dieselbe mit Wasser destillirten, und dadurch ein, fast geruchloses Oel erhielten. Wurde dagegen das Oel in einem offenen Gefäfse mit einer verdünnten Kalilauge digerirt oder gekocht, so wurde viel Benzoësäure erhalten. Endlich fanden sie, dafs das Bittermandelöl auch mit Salpetersäure Benzoësäure gibt, jedoch weniger, als wenn es sich an der Luft oxydirt.

Ueber die Bildung des Bittermandelöls weifs man natürlicherweise nichts. In den bitteren Mandeln fanden die genannten Chemiker eine Substanz, die nicht in den süfsen Mandeln enthalten ist; sie wird von Alhohol ausgezogen, und alsdann wird aus den Mandeln durch Wasser kein Bittermandelöl mehr erhalten. Diese Substanz nennen sie Amygdalin; weiter unten werde ich auf ihre Versuche damit zurückkommen. Mit Salpetersäure gibt diese Substanz ebenfalls Benzoësäure. Ob diese Substanz aber durch die Einwirkung des Alkohols aus dem Oel, oder umgekehrt, das Oel aus dieser durch die Einwirkung des Wassers gebildet werde, darüber ist kein Versuch vorhanden.

Das Bittermandelöl ist im Parfümeriehandel zu Paris ein Artikel von so grofser Consumtion, dafs, nach Bonastre's Angabe*), ein einziges Handelshaus jährlich 3 Centner davon für die Parfümeurs bereitet. Eine solche Handlung war in den Fall gekommen, eine Parthie dieses Oels mit Brunnenwasser umdestilliren zu müssen, und dabei hatte sich in dem zurückbleibenden Wasser eine krystallinische Substanz abgesetzt, die Bonastre zur Untersuchung über-

*) Journal de Pharmacie. XVI. 520.

geben wurde. Alkohol nahm daraus eine bittere, braune, und eine andere, in farblosen 3- und 6seitigen Prismen krystallisirende Substanz auf, welche letztere in Alkohol leichtlöslich, in Wasser schwerlöslich war, sich nicht verflüchtigte, auf Kohlen schmolz und mit balsamischem Geruch verbrannte. Sie scheint, so viel sich wenigstens aus der Beschreibung beurtheilen läſst, mit der identisch gewesen zu sein, die Robiquet und Boutron durch Einwirkung von Chlor auf das Oel erhielten.

Salveiöl. Unter dem Nahmen von Stearopten aus Salveiöl hat Herberger *) eine Substanz beschrieben, die sich aus einem ziemlich schlecht verwahrten Salveiöl abgesetzt hatte. Sie war weiſs, mit einem Stich ins Gelbe, von scharfem, bitterem, kühlendem und lange anhaltendem Geschmack, schwamm auf Wasser, schmolz bei + 30°, und zersetzte sich unter Aufblähen bei stärkerem Erhitzen, wobei sich etwas zu sublimiren schien. Sie war in 300 Th. kochenden und 450 Th. kalten Wassers löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und fetten und flüchtigen Oelen. — Bei Anwendung des Nahmens Stearopten auf diese Substanz dürfte die Bemerkung gemacht werden, daſs darunter eigentlich vollkommen flüchtige, aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur feste Oele, und nicht Producte von der allmählig vor sich gehenden Zersetzung der Oele verstanden sind.

Cajeputöl. Bei der Rectification von Cajeputöl fand Leverköhn **), daſs es aus zwei flüchtigen Oelen bestehe. Das eine ist farblos und leichter, das andere grün, schwer und von schwächerem, aber schärferem

---

*) Buchner's Repertorium. XXXIV. 131.

**) A. a. O. p. 129.

Geruch. Das farblose geht bei der Rectification zuerst über und beträgt $\frac{7}{8}$ vom Oel. Sein spec. Gewicht ist 0,897. Darauf destillirt sehr schwer das grüne von 0,920 über. Vermischt man beide mit einander, so bekömmt man gewöhnliches, grasgrünes Cajeputöl.

Brandes *) hat das Verhalten des Nelkenöls zur Schwefelsäure untersucht. Es wird davon in ein purpurfarbenes, in der Säure untersinkendes Harz verwandelt. Mischt man nach und nach 3 Th. Oel zu 1 Th. Säure, so erhält man, unter starker Erwärmung des Gemisches, eine saure Flüssigkeit, in der ein schön purpurfarbenes, hartes und sprödes Harz liegt. Von Alkohol wird es mit dunkelrother Farbe aufgelöst und von Wasser daraus blaſsroth gefällt. Auch in Aether ist es löslich. Das braune saure Liquidum, mit Wasser von der überschüssigen Säure befreit, gibt ein dunkles Oel, welches bei der Destillation ein farbloses Oel gibt und in der Retorte noch mehr Harz zurückläſst. Auch das Verhalten des Bergamottöls hat Brandes in dieser Hinsicht untersucht **); es wird durch Schwefelsäure in eine dunkelgelbe Masse verwandelt, die den Geruch des Oels verloren hat. Aus derselben kann man zwei flüchtige Oele abdestilliren, mit Zurücklassung einer Harzmasse, die sich in drei verschiedene Harze zerlegen läſst. Nelkenöl.

Liebig ***) hat den Campher und die Camphersäure analysirt, und es äuſserst wahrscheinlich gemacht, daſs die Camphersäure nur durch eine höhere Oxydation des Camphers, ohne Veränderung seiner relativen Quantitäten von Kohlenstoff und Campher.

---

*) Pharmaceutisches Centralblatt, 1830. p. 446.

**) Geiger's Magazin, 1830. Oct. p. 79.

***) Poggendorff's Annal. XX. 41.

Digitized by Google

Waſſerſtoff, entſteht. Die Bemerkung, daſs ſich bei der Bildung der Camphersäure keine Kohlenſäure entwickelte, veranlaſste ihn, ſowohl den Campher als die Camphersäure zu analyſiren. Die Analyſe des erſteren war ſehr ſchwierig, indem er gasförmig und unzerſetzt durch das glühende Kupferoxyd hindurchging, und das ſich entwickelnde Gas dadurch rauchig wurde und Campher abſetzte. Unter mehreren Analyſen, wo dieſs geſchah, glückte es doch bei zweien, dieſen Uebelſtand zu vermeiden. Die Mittelzahl dieſer Analyſen gibt für die Zuſammenſetzung des Camphers:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenſtoff	81,763	12	81,205
Waſſerſtoff	9,702	18	9,942
Sauerſtoff	7,535	1	8,853

Bei der Analyſe der Camphersäure wurden anfangs Reſultate erhalten, die mit keiner Berechnung übereinſtimmten; aber bei näherer Unterſuchung ergab es ſich, daſs Camphersäure und Campher ſich ſchon durch bloſses Zuſammenſchmelzen mit einander verbinden können, und daſs, wenn eine ſolche Säure mit einer Baſis, ſei es Kali oder Natron, geſättigt wird, der Campher mit in die Verbindung eingeht und das Salz ſchwerlöslich wird. Eine ſolche Säure bildet ſich ſtets mit der reinen, und bleibt dieſer beigemiſcht, wenn man die Einwirkung der Salpeterſäure auf die Camphersäure nicht hinreichend lange fortgeſetzt hat. Hieraus laſſen ſich die auffallenden Verſchiedenheiten in den Beſchreibungen erklären, die Bouillon la Grange und Brandes von der Camphersäure und ihren Salzen gegeben haben, von denen der erſtere die campherhaltigen, und letzterer die reinen camphersauren Salze

untersucht hatte. — Für die Zusammensetzung der Camphersäure wurde erhalten:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	56,167	10	56,29
Wasserstoff	6,981	15	6,89
Sauerstoff	36,852	5	36,82

Das Atomgewicht der Säure ist 1357,96, und ihre Sättigungscapacität $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Bei dieser Analyse verdient noch ferner der Umstand bemerkt zu werden, daſs die Wasserstoffatome ungerade Zahlen gegeben haben, wie wir auch schon oben sahen, daſs es der Fall in der Zusammensetzung der Cyanursäure ist. Eine Ausgleichung von 15 zu 16 oder 14 würde wohl bei dieser Analyse keine groſse Veränderung in dem procentischen Resultat verursachen; dagegen würde dadurch ein sehr unwahrscheinliches relatives Verhältniſs zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen entstehen. Man hat also alle Ursache, dieses Verhältniſs als einen Beweis mehr zur Entscheidung des Satzes zu betrachten, daſs das Atom des Wasserstoffs gleich mit dessen Volum zu halten sei. Betrachtet man die Camphersäure als bloſs durch eine Oxydation des Camphers entstanden, so würden aus 5 Atomen Campher 6 Atome Camphersäure entstehen. Liebig äuſsert, daſs es schwer sei, sich hiervon eine Vorstellung zu machen; und in der That ist es dieſs auch. Jedoch ist noch ein Umstand unerforscht, nähmlich ob nicht auſser der Camphersäure noch etwas Anderes aus dem Campher gebildet, aber von der Salpetersäure zurückgehalten werde, und worin die 2 Atome Kohlenstoff und 3 At. Wasserstoff, die der Campher mehr als seine Säure enthält, enthalten sind.

Digitized by Google

Harze. Copal.

Unverdorben*) hat den afrikanischen Copal analysirt, und darin nicht weniger als 5 verschiedene Harze gefunden. Bevor ich aber zur Darlegung seiner Resultate gehe, muſs ich einige Bemerkungen über die Nomenclatur der Harze vorausschicken. Als Unverdorben seine Versuche über diese Substanzen anfing, nannte er die Harze Säuren, wie Pininsäure, Silvinsäure etc. Aber dieser Nahme Säure würde höchst unbequem werden, da vielleicht mit der Zeit in der Familie der Harze tausende von Säuren entstehen könnten, deren Nahmen zu behalten wären. Später wählte er eine bessere Unterscheidungsweise, die aber im Allgemeinen nur ein Ausdruck in einer jeden einzelnen analytischen Abhandlung ist, nähmlich das Harz *a*, das Harz *b* etc. Inzwischen ist dieſs, nach meiner Meinung, der einzige bequeme Benennungsgrund, und möchte, consequent durchgeführt, eine allgemeine Annahme verdienen; nur müſste man zur Bezeichnung nicht den bloſsen Buchstaben wählen, sondern den Nahmen nach einem Buchstaben geben, und wie die Astronomen, die für die Sterne so bequeme Benennungen haben, das griechische Alphabet zu Grund legen. Wir würden also hier z. B. das Alphaharz, Betaharz, Gammaharz etc. des Copals haben, und da es sich künftig vielleicht ergeben könnte, daſs man z. B. das Copal-Betaharz in einem oder mehreren anderen, später analysirten Harzen fände, so hätte man alsdann schon einen bestimmten Nahmen gegeben, der für einen mit der Chemie der Harze bekannten Leser verständlich wäre. — In dem Folgenden werde ich mit dieser Benennungsweise einen Versuch machen.

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 460.

Unverdorben's Analyse ist nach folgendem Plane durchgeführt: 1) Gepulverter Copal wird mit Alkohol von 67 p. C. so lange ausgezogen, als dieser noch etwas aufnimmt; 2) der Rückstand wird vollkommen mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen; 3) was nun noch ungelöst ist, wird mit der Hälfte seines Gewichts Kalihydrat, in 77procentigem Alkohol aufgelöst, behandelt, und 4) die alsdann unaufgelöst bleibende Masse mit alkoholhaltigem Wasser von 25 p. C. Alkoholgehalt behandelt.

1) Der 67procentige Alkohol löst 2 Harze auf, die sich entweder auf die Weise trennen lassen, daſs man eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, in derselben Alkoholart, zusetzt, oder daſs man den Alkohol abdestillirt, das Harz mit Kali verbindet und seine Auflösung mit dem Kupfersalz fällt. Beide Harze schlagen sich in Verbindung mit dem Kupferoxyd nieder, allein die Kupfer-Verbindung des einen ist in Aether löslich, die des anderen dagegen nicht. Das Harz, dessen Verbindung mit Kupferoxyd in Aether löslich ist, wollen wir Alpha, und das andere Beta nennen. Beide Harze werden durch Salzsäure vom Kupferoxyd geschieden.

Das Alphaharz ist farblos und etwas weich, weil ihm eine kleine Menge im Copal enthaltenen flüchtigen Oels mitfolgt; durch vorsichtiges Erhitzen läſst sich dieses Oel verjagen und das Harz wird alsdann hart. Es schmilzt bei + 100° und löst sich in allen Verhältnissen in 72procent. Alkohol auf. Aus dieser Auflösung fällt Wasser einen ölartigen Körper, der eine chemische Verbindung zwischen Harz und Alkohol ist, die sich einige Augenblicke lang, ohne Zersetzung im Wasser, kochen läſst. Das Alphaharz ist stark electronegativ, ist in Kali auf-

Digitized by Google

löslich, und wird daraus durch überschüssiges Alkali gefällt. Ist die Flüssigkeit concentrirt, so ist der Niederschlag zähe wie Theer, dagegen ist er gelatinös, wenn die Flüssigkeit verdünnt war. Dieser Niederschlag löst sich in kaltem Wasser nur schwierig, aber rasch in kochendem Wasser auf. Mit Ammoniak bildet das Harz eine schleimige Auflösung, die bei kurz anhaltendem Kochen nicht gefällt wird. Die Verbindungen mit Erden und Metalloxyden schlagen sich klebrig, theerartig nieder, und sind in Alkohol unauflöslich.

Das Betaharz hat mit dem vorhergehenden groſse Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber davon durch gröſsere Schwerschmelzbarkeit, durch die Unlöslichkeit seiner Metalloxyd-Verbindungen in Aether, so wie dadurch, daſs es für sich in 67 p. C. Alkohol unlöslich ist, worin es nur klebrig und weiſs wird, indem es daraus Alkohol aufnimmt. In wasserfreiem Alkohol und in Aether ist es löslich, aber unlöslich in Terpenthinöl und fetten Oelen. Von Kali wird es aufgelöst, und die Verbindung durch überschüssiges Kali niedergeschlagen. Es gehört zu denjenigen Harzen, deren Auflösung in Ammoniak ohne Zersetzung einige Augenblicke lang gekocht werden kann.

2) Der Rückstand von Copal, der vom 67 proc. Alkohol nicht aufgelöst wird, ist weich und klebrig. Er wurde mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, der sehr viel Alpha- und Betaharz, nebst einem dritten Harz, auflöste, welches wir Gammaharz nennen wollen. Als diese Auflösung mit einem groſsen Ueberschuſs einer concentrirten Kalihydrat-Auflösung versetzt wurde, so blieb das Alphakali in der Flüssigkeit zurück, und das Beta- und Gammakali wurden gefällt. Diese wurden alsdann durch Schwefelsäure,

die das Kali auszog, und wasserfreien Alkohol, welcher aus dem Harzgemische das Beta auszog und das Gamma zurückließs, geschieden.

3) Was der wasserfreie Alkohol ungelöst lieſs, wurde mit 76proc. Alkohol, worin des Rückstandes halbes Gewicht Kalihydrat aufgelöst war, gekocht. Diese Behandlung gründet sich darauf, daſs das Gammakali, wiewohl unlöslich in wasserfreiem Alkohol, sich doch in dem 76procentigen auflöst. Aus dem so erhaltenen und in Wasser gelösten Gammakali konnte das Harz durch Kochen in Form eines feinen, weiſsen Mehls niedergeschlagen werden.

Das Gammaharz ist pulverförmig, schwer schmelzbar, und fängt an sich zu zersetzen, indem es schmilzt. Dieſs ist in Destillationsgefäſsen ungefähr bei + 350° der Fall. In der Luft verkohlt es sich schon bei dieser Temperatur. Es scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten. Von wasserfreiem Alkohol wird es nicht aufgelöst, verbindet sich aber mit einem Theil davon und wird weich, zusammenhängend und klebrig. In Aether und in Cajeputöl löst es sich leicht auf, nicht in Terpenthinöl, wenn es nicht zuvor durch Schmelzen zersetzt ist. Das Gammakali ist in concentrirtem Zustande dickflüssig, und nach dem Eintrocknen gummiartig und durchsichtig. Es ist alsdann sowohl in kaltem als kochendem Wasser unauflöslich, fügt man aber zum Wasser ganz wenig Alkohol, so löst es sich auf, und der Alkohol läſst sich alsdann durch Kochen verjagen, ohne daſs sich das Harz niederschlägt; es fällt aber gallertartig nieder, wenn selbst nur sehr wenig freies Kali zugemischt wird. Die Lösung des Harzkali's in Alkohol erfordert dagegen einen groſsen Ueberschuſs, um ausgefällt zu werden. Das Gammaharz wird nicht von kaustischem

Digitized by Google

Ammoniak aufgelöst, wenn nicht Alkohol zugesetzt wird, in welchem Falle es sich leicht löst, und alsdann kann sowohl das überschüssige Ammoniak als der Alkohol abgedunstet werden, ohne daſs sich das Harzammoniak zersetzt oder niederschlägt. Erst aus einer bis zur Syrupsdicke gekommenen Lösung entweicht das Ammoniak und schlägt sich das Harz gallertartig nieder. Dagegen findet der eigene Umstand statt, daſs die Auflösung des Gammakali's, mit einer Salmiakauflösung versetzt, reines, ammoniakfreies Harz in gallertartigen Klumpen fallen läſst. — Die neutralen Verbindungen des Gammaharzes mit Erden und Metalloxyden sind gallertartig und in Alkohol, Aether und Oelen unlöslich; sie nehmen aber einen Ueberschuſs von Harz auf, und werden damit etwas löslich, wenn sie mit einer Lösung von Gammaharz in Aether behandelt werden.

4) Der nach der Behandlung mit der spirituösen Kalilösung zurückbleibende Copal - Rückstand war ein mit einem indifferenten Harz gemengtes Harzkali. Das Harzkali wurde mit 25procentigem Branntwein ausgezogen und durch Salzsäure zersetzt, wobei sich das Harz in Gestalt einer Gallert abschied, die beim Aufkochen zu einem Mehl zerfiel. Wir nennen dasselbe das Deltaharz des Copals.

Das Deltaharz ist in abgeschiedener Form mehlig. Bis zu + 100° erhitzt, verliert es nur etwas Feuchtigkeit, schmilzt aber nicht. Bei + 300° verliert es viel Wasser und backt stark zusammen; geschmolzen kann es aber nicht werden, indem es bei stärkerer Hitze sich zu verkohlen anfängt. In Alkohol, Aether und Terpenthinöl ist es absolut unlöslich; das in der Wärme zusammengebackene löst sich etwas in letzterem auf. Eine Lösung von

Digitized by Google

kaustischem Kali verwandelt dasselbe in Harzkali, ohne es aufzulösen, selbst nicht im Kochen. Aber in 25procentigem Branntwein wird es aufgelöst, und daraus sowohl durch mehr zugemischtes Wasser, als durch mehr Alkohol gefällt. Allein die Lösung in Branntwein kann so lange gekocht werden, daſs der Alkohol verfliegt, und das Harzkali bleibt dann in der Lösung zurück, die sich abdampfen läſst und zu einer gummiähnlichen gesprungenen Masse eintrocknet. Von Ammoniak wird das Deltaharz nicht aufgelöst, ist es aber mit einigen der übrigen gemischt, so ist es in einem Gemenge von Alkohol und Ammoniak löslich. Die Verbindungen dieses Harzes mit Erden und Metalloxyden sind in Alkohol, Aether und Oelen unlöslich.

Das indifferente Harz, welches nach diesen Behandlungen den letzten Rückstand vom Copal ausmacht, nennen wir *Epsilonharz.* Es beträgt 8 Procent vom Gewicht des Copals. Es backt zwar im Trocknen zusammen, allein es ist nicht schmelzbar, und wird nicht von Alkohol, Aether, Oelen, Säuren oder Alkalien aufgelöst.

Werden das Delta- und das Epsilonharz unter wasserfreiem, aber ätherhaltigem Alkohol in einer Flasche aufbewahrt, worin noch ein groſser Raum leer ist, so werden sie allmählig durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft verändert, und man findet alsdann in der Auflösung das Alpha-, Beta- und Gammaharz. Diese Thatsache läſst vermuthen, daſs der frisch gebildete Copal nicht alle diese Harze, die man später darin findet, ursprünglich enthielt, sondern daſs sie erst durch Einwirkung der Luft darin gebildet sind.

Unverdorben hat auch den gerösteten und geschmolzenen Copal analysirt. Beim Rösten ent-

Digitized by Google

weicht ein flüchtigeres und ein weniger flüchtiges Oel, die beide Mitteldinge zwischen flüchtigem Oel und Brandöl, vielleicht Gemenge beider Arten sind, und zuletzt kommt auch Brandharz. In dem geschmolzenen Rückstand findet man die Harze Alpha und Beta. Die übrigen sind verändert und haben durch diese Veränderung eine gröſsere Löslichkeit erlangt. Wird der geschmolzene Copal zuerst mit 67 procentigem Alkohol behandelt, so zieht dieser das Alpha- und Betaharz aus. Aus dem Rückstande nimmt absoluter Alkohol dasjenige Harz auf, welches die Hauptmasse des geschmolzenen Copals ausmacht. Es wird von Alkohol von 86 p. C. und darüber aufgelöst, desgleichen von Terpenthinöl und fetten Oelen. Es verbindet sich mit seinem halben Gewicht Alkohol zu einem Körper, der bei gewöhnlicher Lufttemperatur hart und fest ist, aber bei + 85° und darüber wie ein Oel flieſst. Der Alkohol dunstet dann allmählig davon ab, und es bleibt zuletzt nur geschmolzenes Harz zurück.

Das in wasserfreiem Alkohol unlösliche Harz hat noch einige Charactere des Deltaharzes behalten. Es ist in Aether, Terpenthinöl und fetten Oelen löslich.

In der That ist Unverdorben's Talent, zweckmäſsige Wege zur Scheidung dieser einander so ähnlichen Körper aufzufinden, eben so sehr zu bewundern, als seine Ausdauer in Verfolgung der Einzelnheiten dieser Untersuchungen und in Hervorhebung der characteristischen Unterscheidungen dieser Körper von einander rühmenswerth ist. Wenn einst die Harze aus dem ganzen Pflanzenreiche auf diese Weise im Detail untersucht werden, so möchten sie vielleicht einen eben so ausgedehnten Ge-

Digitized by Google

genstand des Studiums ausmachen, wie der nun bekannte Theil der Chemie ist.

Unverdorben *) hat ferner noch auf dieselbe Weise den Sandarach analysirt und darin 3 verschiedene Harze gefunden. Wird Sandarach in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und diese Auflösung mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol versetzt, so schlägt sich eine Verbindung von Harzkali nieder, deren Menge sich noch vermehrt, wenn der Alkohol an einem kühlen Orte steht. Dieser Niederschlag ist die Verbindung des einen Harzes mit Kali. **Sandarach.**

Wird alsdann die filtrirte Alkohol-Lösung in verdünnte Salzsäure getropft, so schlagen sich die beiden anderen Harze zusammen nieder, und können nach dem Auswaschen und Trocknen dadurch von einander getrennt werden, daſs 67 procentiger Alkohol im Kochen das eine auflöst und das andere zurückläſst. Wir nennen das in 67 procentigem Alkohol lösliche Harz Alpha, das darin unlösliche Beta, und das mit Kali ausgefällte Gamma.

Das Alphaharz des Sandarachs hat im Ganzen groſse Aehnlichkeit mit dem aus den Harzen der Pinusarten, welches Unverdorben Pininsäure genannt hat. Es wird von Alkohol, Aether und Terpenthinöl gelöst. Steinöl löst dasselbe bloſs theilweise, allein das ungelöste ist durchaus dasselbe wie das aufgelöste. Es ist sowohl in Kali als Ammoniak löslich. Ueberschüssiges Kali schlägt das Harzkali als klebrige Masse nieder. Dasselbe thun auch die meisten Salze mit Kali zur Basis. Sal-

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 92.

miak schlägt reines, ammoniakfreies Harz nieder. Seine Verbindungen mit Erden und Metalloxyden sind in Alkohol und Aether unlöslich, und dadurch unterscheidet sich dieses Harz bestimmt vom Piniharz.

Das Betaharz ist gelb, enthält gern Alkohol, und wird dadurch weich und klebrig; wird aber der Alkohol durch Kochen mit Wasser vertrieben, so wird es hart, und in geschmolzenem Zustande gleicht es dann im Allgemeinen den gelben Harzen. In wasserfreiem Alkohol, Aether und Kümmelöl ist es leicht löslich, aber nicht in Terpenthinöl oder Petroleum. Das Harzkali ist in Alkohol löslich, nicht in Aether. Die Verbindungen mit Erden und Metalloxyden sind in Alkohol und Aether unlöslich.

Das Gammaharz erhält man, wenn das aus der ersten Alkohollösung gefällte Harzkali in Wasser gelöst und kochend mit Salzsäure gefällt wird, wobei es in Gestalt eines weiſsen Pulvers, und chemisch gebundenes Wasser enthaltend, erhalten wird. Beim Erhitzen des Harzpulvers geht das Wasser weg; das Harz schmilzt aber erst bei einer noch höheren Temperatur, ohne jedoch zersetzt zu werden; es wird nur ein wenig braun. Dieses Harz wird nicht von 67procent. Alkohol aufgelöst, wohl aber in dem mit 90procent. und darüber Alkoholgehalt. Aether löst dasselbe in der Wärme in allen Verhältnissen auf; von Kümmelöl, Terpenthinöl und Steinöl aber wird es nicht aufgelöst. Das wasserhaltige Harz löst sich leicht, das wasserfreie schwer in Kali auf. Von überschüssigem Kali wird es niedergeschlagen. Eingetrocknet und bis zu + 280° erhitzt, verliert es Wasser, und erleidet keine andere Veränderung, als daſs es seine Löslichkeit verliert. In kaltem Wasser zerfällt es zu Mehl und nimmt

che-

Digitized by Google

chemisch gebundenes Wasser auf, und im Kochen schwillt es wie Traganth auf, ohne sich bedeutend aufzulösen. In Alkohol erweicht es und wird klebrig, ohne sich aufzulösen; allein von Wasser, welches mit nur ganz wenigem Alkohol versetzt ist, wird es sogleich aufgelöst. Das wasserhaltige Harzpulver verbindet sich mit Ammoniak, ohne aufgelöst zu werden. Durch Kochen wird das Ammoniak nicht ausgetrieben, aber nach dem Trocknen verfliegt es in der Luft. Die Verbindungen mit den Erden und Metalloxyden sind in Aether und Alkohol unlöslich.

Bekanntlich fand Giese im Sandarach eine eigene Substanz, die er Sandaracin nannte; diese ist, wie sich nun ergibt, nichts Anderes, als ein Gemische von Betaharz mit Gammaharz. Wasserfreier Alkohol löst den Sandarach gänzlich auf; der wasserhaltige läſst um so mehr vom Beta verbunden mit Gamma zurück, je wasserhaltiger er ist.

Strasburger Terpenthin.

Caillot *) hat eine ganz interessante Abhandlung über einige Terpenthinarten publicirt, die von solchen Pinusarten erhalten werden, deren Zapfen aufwärts stehen, und von denen Decandolle ein besonderes Genus Abies gemacht hat. In diesen Terpenthinarten fand er ein krystallisirendes, indifferentes Harz, welches er Abietine nennt, und welches er dem ganzen Geschlecht eigenthümlich glaubt; ferner ein nicht krystallisirendes, indifferentes und ein electronegatives Harz, welches er Acide abietique nennt.

Wird Strasburger Terpenthin, erhalten von Abies pectinata Dec., mit Wasser destillirt, so geht mit dem Wasser Terpenthinöl über, und das mit dem

*) Journal de Pharmacie, VI. 436.

Harz in der Retorte zurückbleibende Wasser ist sauer und enthält, wie Unverdorben schon längst gezeigt hat, Bernsteinsäure.

Wird das, vom Wasser befreite zurückgebliebene Harz mit wasserfreiem Alkohol behandelt, so bleibt ein pulverförmiges, indifferentes Harz ungelöst zurück. Es wird eben so wenig von Petroleum oder Alkali aufgenommen, und unterscheidet sich von dem indifferenten Harz im venetianischen Terpenthin dadurch, daſs letzteres von Alkohol aufgelöst wird.

Wird der Alkohol von der Lösung abgedunstet und das zurückbleibende Harz mit seinem doppelten Gewicht kohlensauren Kali, in Wasser gelöst, gekocht, bis die Flüssigkeit ziemlich concentrit ist, so erhält man, nachdem man die erkaltete Mutterlauge abgegossen hat, ein Harzkali ungelöst zurück. Wird dieses mit seinem 25- bis 30fachen Volumen Wassers angerührt, und so einige Zeit stehen gelassen, so setzt es eine Menge Krystalle ab, die sich mit Wasser abwaschen lassen. Sie sind das Abietin. Durch Wiederauflösen in Alkohol wird es regelmäſsiger krystallisirt erhalten, und bildet dann Nadeln, die aus vierseitigen, fast rechtwinkligen, sehr verlängerten Pyramiden bestehen. Es besitzt weder Geschmack noch Geruch, und ist so leicht schmelzbar, daſs es schon in der Sommerwärme erweicht und zusammenbackt, und noch weit unter + 100° zu einem klaren, farblosen Oele schmilzt. Nach dem Erkalten ist es undurchsichtig, weiſs und krystallinisch. Von Alkohol von 0,833 spec. Gewicht wird es im Kochen in allen Verhältnissen aufgelöst. Es löst sich ferner in Alkohol, Aether, Petroleum und concentrirter Essigsäure, und ist aus allen diesen mehr oder weniger regelmäſsig

Digitized by Google

krystallisirt zu erhalten. Von Alkali wird es nicht im Mindesten angegriffen, selbst nicht bei mehrmonatlicher Berührung damit.

Was Caillot Acide abietique nennt, ist so deutlich ein Gemenge von Unverdorben's Pininsäure und Silvinsäure, daſs ich hier nichts weiter darüber anführe.

Die Resultate der Analyse der Terpenthinarten sind folgende:

	Abies pectinata.	A. excelsa.
Flüchtiges Oel	33,50	32,00
Acide abietique	46,39	45,37
Abietin	10,85	11,47
Indifferentes Harz (Resinule)	6,20	7,42
Extract und Bernsteinsäure .	0,85	1,22
Verlust, meist flüchtiges Oel	2,21	2,52.

Farbstoffe. Flechtenroth aus Lichen Roccella.

Heeren *) hat den Farbstoff aus Lichen Roccella untersucht, und dabei, gleichwie Robiquet, bei Untersuchung von Variolaria dealbata (Jahresb. 1831, p. 203.) gefunden, daſs der Farbstoff nicht schon in der Flechte enthalten ist, sondern sich erst durch gemeinschaftliche Einwirkung des Ammoniaks und der Luft auf einen anderen Bestandtheil der Flechte, der nicht gefärbt, aber von ganz anderer Natur als der in der Variolaria ist, bildet. Heeren nennt diesen Bestandtheil *Erythrin.* Es läſst sich mit Weingeist und mit Ammoniak ausziehen. Mit letzterem geht es am besten, und ich werde daher hier diese letztere Bereitungsart anführen. Man übergieſst das zermahlene Moos mit wenig ganz concentrirtem, aber kaltem kaustischen Ammoniak, knetet es damit einige Zeit lang recht gut durch, verdünnt die erhaltene röthliche Auflösung mit kaltem Wasser, seihet die

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 313.

Flüssigkeit ab, und vermischt sie mit aufgelöstem Chlorcalcium, wodurch roccellsaure Kalkerde gefällt wird. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlage abfiltrirt und ist nun rothgelb; sie wird mit Salzsäure vermischt, bis sie einen geringen Ueberschuſs davon bekommen hat, wobei sich alsdann das Erythrin in Gestalt einer halbdurchsichtigen, schwachgelben Gallerte abscheidet. Das Gemische wird bis zum Kochen erhitzt, wodurch sich das Erythrin wieder auflöst und nachher beim Erkalten in Pulverform abscheidet. Es ist nicht ganz farblos, und wird daher wieder in lauem Weingeiste aufgelöst und mit Blutlaugenkohle digerirt; die davon abfiltrirte Auflösung wird nachher mit dem anderthalbfachen Volumen kochenden Wassers vermischt und zum Erkalten hingestellt, wobei das Erythrin farblos niederfällt.

Das Erythrin ist ein feines Pulver, öfters mit einem Stich in's Rothe, was ihm jedoch nicht eigenthümlich, sondern wovon es nur schwierig zu trennen ist. Hat man es einmal weiſs erhalten, so bleibt es nachher farblos. Es hat weder Geruch noch Geschmack. Etwas über + 100° schmilzt es zu einer dickflüssigen, durchsichtigen Masse, die nach dem Erkalten wieder hart und spröde wird. Bei einer höheren Temperatur bläht es sich auf, indem sich ein Theil unverändert sublimirt, und ein anderer verkohlt. Dabei entsteht kein Ammoniak. Das Erythrin enthält keinen Stickstoff. In offenem Feuer brennt es wie ein Harz. Von kaltem Wasser wird es fast gar nicht aufgelöst, und von kochend heiſsem bedarf es 170 Th. In dem Maaſse, als die Auflösung erkaltet, fällt es wieder nieder. Von 89 procentigem Alkohol braucht es im Kochen 2,29 und bei + 12° 22,5 Theile Die kochendheiſse Auflösung gesteht beim Erkalten. Von Aether wird es

nicht aufgelöst, und von Terpenthinöl nur wenig. Schwefelsäure löst dasselbe auf, und Wasser schlägt es daraus wieder nieder; allein alsdann kann es kein Flechtenroth mehr bilden. Von Salpetersäure wird es zersetzt. Salzsäure wirkt selbst im Kochen nicht darauf. Kochendheiſse Essigsäure löst es ziemlich leicht auf, und läſst es beim Erkalten wieder fallen. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es zu einer klaren Flüssigkeit aufgenommen, woraus es durch Säuren wieder gefällt wird. Auch von Ammoniak wird es aufgelöst; die Auflösung setzt beim Verdunsten auf einem flachen Gefäſse ammoniakfreies Erythrin ab.

Inzwischen wirken die Alkalien sehr kräftig darauf ein und zersetzen es durch anhaltendere Vereinigung. Wird es bei Ausschluſs der Luft mit Alkali, selbst kohlensaurem Ammoniak, gekocht, so wird es in eine bittere, extractartige Substanz, das *Erythrinbitter*, verwandelt. In Betreff desselben verweise ich auf die Abhandlung, und verweile hier nur bei der Hauptsache, nähmlich bei der Bildung des *Flechtenroths*. Um es in dasselbe zu verwandeln, übergieſst man in einem weiten, langhalsigen Kolben 1 Th. Erythrin mit 20 Th. Wasser, und setzt etwas kaustisches Ammoniak hinzu; hierdurch entsteht eine vollkommen farblose Auflösung, die man auf einen warmen Ofen stellt. Schon nach einigen Minuten fängt sie an braun zu werden, und nach 24 Stunden, nachdem man sie von Zeit zu Zeit umgeschüttelt hat, ist sie weinroth geworden. — Ganz dasselbe geschieht auch mit dem Erythrinbitter, so daſs es aussieht, als bilde sich immer zuerst dieses, und nachher das Flechtenroth.

Die weinrothe Flüssigkeit enthält nun 3 verschiedene Stoffe, nähmlich: a) Flechtenroth, b) eine

Digitized by Google

eigene gelbliche Substanz, und c) eine weinrothe Materie, die sich in Flechtenroth verwandeln läſst. Die Flüssigkeit wird abgedampft, bis sie unklar zu werden anfängt, und alsdann kohlensaures Ammoniak in fester Form zugesetzt, so lange sich noch durch dessen Auflösung ein Niederschlag bildet; dieser entsteht auch durch Kochsalz, Salmiak und andere Salze.

Der Niederschlag besteht aus einer Verbindung von Flechtenroth mit der gelben Substanz, die sich nicht eher durch Ammoniak trennen lassen, als bis sie erst in Alkohol aufgelöst wären, welcher damit eine carmoisinrothe Flüssigkeit bildet. Dieselbe wird wieder eingetrocknet, und nun löst Ammoniak das Flechtenroth mit Hinterlassung der gelben Substanz auf. Den Farbstoff erhält man durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung. So dargestellt, hat er eine dunkelrothe, etwas in's Violette spielende Farbe. In Wasser ist er schwerlöslich. Alkohol löst ihn mit einer feurigen, carmoisinrothen Farbe auf, und läſst ihn nach dem Abdampfen mit derselben Farbe und glänzend zurück, so daſs er in reflectirtem Licht in gewisser Richtung einen rothgelben Metallglanz zeigt. In Aether ist er unlöslich; allein Alkalien lösen denselben mit einer prächtig violetten Farbe auf. Säuren schlagen ihn daraus als ein feines, feurig carmoisinrothes Pulver nieder. Von Schwefelwasserstoff wird er gebleicht, aber bei Verdunstung oder Sättigung des Gases kommt die Farbe wieder zum Vorschein.

In Betreff der gelben und der weinrothen Substanz verweise ich auf die Abhandlung.

Heeren bemerkt, daſs das Erythrin durch Kochen mit Alkohol auf eine eigenthümliche Weise verändert werde, und daſs, wenn man aus dem

Digitized by Google

Moos das Erythrin durch längeres Kochen mit Alkohol auszuziehen versuche, man eine Substanz von anderen Eigenschaften bekomme, die er *Pseudoerythrin* nennt. Diese Substanz ist krystallinisch, und bildet nicht selten groſse, wiewohl dünne Blättchen. In Wasser ist sie wenig löslich, in Weingeist leicht löslich. Für sich schmilzt sie bei + 120°, aber in Wasser schmilzt sie schon bei Siedhitze. Von den Alkalien wird sie in Flechtenroth verwandelt, aber viel langsamer als das Erythrin. Sie besteht nach Liebig aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	60,810	20	61,5
Wasserstoff	6,334	25	6,3
Sauerstoff	32,856	8	32,2.

Bei einer Untersuchung von Lichen Tartareus fand Heeren eine dem Erythrin analoge, aber keineswegs damit identische Substanz, die auch in Ammoniak viel schwerlöslicher ist, als die aus Lichen Roccella.

Rother Farbstoff in Hypericum perforatum.

Buchner *) hat den rothen Farbstoff aus Hypericum perforatum untersucht. Um ihn darzustellen, zieht man die Blüthen zuerst mit Wasser und darauf mit wasserhaltigem Weingeist aus, trocknet sie und übergieſst sie nun mit Aether, welcher den rothen Farbstoff auszieht. Nach dem Verdunsten desselben bleibt er als eine blutrothe, etwas weiche Masse von Hypericum-Geruch und scharfem Geschmack zurück. Er schmilzt unter 100°, entzündet sich und brennt unter Zurücklassung einer schwerverbrennlichen Kohle; gibt bei der trockenen Destillation kein Ammoniak. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, desglei-

*) Buchner's Repertorium. XXXIV. 217.

Digitized by Google

chen in fettem Oel, wenn er zuvor alles Wasser verloren hat. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf. Die Alkalien verbinden sich damit und färben ihn grün.

Luteolin.

Chevreul*) hat aus Reseda luteola einen gelben Farbstoff abgeschieden, den er *Luteolin* nennt. Er ist flüchtig und sublimirt sich in Nadeln; die längeren sind durchsichtig, blaſs gelb; die kleineren, dichter vereinigten sind dunkler gelb und haben ein sammtartiges Ansehen. In Wasser ist das Luteolin löslich; die Auflösung ist wenig gefärbt, gibt aber auf Seide und Wolle, die mit Alaun gebeitzt sind, eine schöne jonquillegelbe Farbe. Auch in Alkohol und Aether ist es mit gelber Farbe löslich. Mit Säuren ist es verbindbar. Mit Kali gibt es eine goldgelbe Verbindung, die durch den Sauerstoff der Luft allmählig verändert wird. Durch doppelte Zersetzung läſst er sich auf andere Basen übertragen.

Morin.

Auch aus Morus tinctoria erhielt Chevreul einen krystallisirenden gelben Farbstoff, den er *Morin* nennt. In Wasser ist er löslicher als das Luteolin, und seine Auflösung oxydirt sich in der Luft und wird orangeroth.

Amygdalin.

Robiquet und Boutron-Charlard**) haben in den bitteren Mandeln eine eigene krystallisirende Substanz gefunden, die sie *Amygdalin* nennen. Es wird auf folgende Weise dargestellt: Nachdem man zuerst das fette Oel ausgepreſst und die letzten Antheile davon durch Aether ausgezogen hat, kocht man die Masse 4mal nach einander mit Al-

---

*) Journal de Chimie med. VI. 157.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 359.

Digitized by Google

kohol aus *), welcher Alles aufnimmt, was dieses Lösungsmittel aufzunehmen vermag. Aus der ersten Abkochung setzt sich beim Erkalten eine Portion Amygdalin als krystallisirte Masse ab. Die Alkohol-Lösung wird im Wasserbad zur Dicke eines Syrups abdestillirt, und dieser in ein hohes und schmales verschlieſsbares Glas gegossen, worin er mit 5- bis 6fachen Volumen Aether geschüttelt wird. In der Ruhe scheidet sich die Masse in 3 Schichten, von denen die oberste eine Lösung eines gelblichen Harzes in Aether, die zweite musig ist, und fast wie eine Masse von Kreide aussieht, und die dritte, unterste einen braunen, dicken Syrup bildet, der eine concentrirte Auflösung eines syrupartigen Zuckers ist. Nachdem man diese Schichten von einander getrennt hat, legt man die kreideartige auf Löschpapier, und löst darauf die Masse in kochendem Alkohol, woraus sich das Amygdalin, theils beim Erkalten, theils beim Verdunsten, in kleinen weiſsen, glänzenden Krystallnadeln absetzt. Die in der Abhandlung angegebenen Eigenschaften desselben sind: Es schmeckt anfänglich süſslich, hintennach bitter, mit der den bitteren Mandeln eigenthümlichen Bitterkeit. Es ist geruchlos, nicht flüchtig, wird in trocknem Zustande nicht von wasserfreiem Chlorgas verändert, wohl aber, wenn Wasser mitwirkend ist; mit kaustischem Kali entwickelt es beim Erwärmen Ammoniak, allein aus dem Alkali läſst sich hernach Nichts durch Säuren niederschlagen. Salpetersäure zersetzt dasselbe, und man erhält ein wenig Benzoësäure, aber keine Oxalsäure. Daſs es in Aether unlöslich und in Alkohol löslich sei, sieht man aus

*) Weder die Menge noch Gradzahl des Alkohols sind angegeben.

der Bereitungsweise, und daſs es in Wasser löslich sein müsse, läſst sich daraus schlieſsen, daſs es die Verfasser anfangs für Mannazucker hielten. Nach Henry d. J. und Plisson besteht es aus:

		Atome.
Kohlenstoff	58,5616	19
Wasserstoff	7,0857	28
Stickstoff	3,6288	1
Sauerstoff	30,7238	7
	99,9999.	

Robiquet und Boutron bezweifeln aber die Richtigkeit dieser Analyse, da sie, im Vergleich mit der Menge Ammoniak, die Alkali mit dem Amygdalin entwickelt, zu wenig Stickstoff gegeben habe.

Sie vermuthen, daſs durch die Mitwirkung irgend einer Substanz, die ihnen bei dieser Untersuchung entgangen sei, das Amygdalin vom Wasser in Bittermandelöl verwandelt werde, weil a) das Amygdalin nicht in den süſsen Mandeln enthalten sei; b) weil, nachdem es mit Alkohol aus den bitteren Mandeln ausgezogen sei, man daraus kein Oel mehr erhalte; c) weil es, gleich dem Oel, den eigenthümlichen Geschmack der bitteren Mandeln habe, und d) weil beide mit Salpetersäure Benzoësäure geben, wiewohl das Amygdalin weniger als das Oel. — Es ist wirklich zu beklagen, daſs eine Untersuchung von so interessanter Art, wie diese, nicht zu der Vollendung gebracht ist, die man gegründeterweise hätte erwarten dürfen.

Salicin. Im Jahresb. 1830, p. 222., erwähnte ich, daſs Buchner in Salix pentandra eine eigene, nicht krystallisirende Substanz gefunden habe, die er Salicin nannte. Im Laufe des Jahres 1830 ist unter demselben Nahmen eine andere Substanz bekannt ge-

Digitized by Google

worden, entdeckt von Leroux *) in Salix Helix, die in farbloſen Kryſtallen erhalten wird, und nach den damit angeſtellten mediciniſchen Verſuchen faſt dieſelbe fiebervertreibende Kraft wie die Chininſalze haben ſoll. Man ſcheint wohl vermuthet zu haben, daſs Buchner's Salicin daſſelbe ſei, wie das von Leroux, nur noch nicht rein genug, um kryſtalliſiren zu können; allein bis jetzt wollte es nicht glücken, aus Salix pentandra und mehreren anderen bei uns wachſenden Species dieſes Genus jene Subſtanz darzuſtellen. Auch Braconnot machte in dieſer Hinſicht vergebliche Verſuche.

Leroux zog das Salicin auf folgende Weiſe aus: 4 Pfund trockne, zerſtoſsene Rinde wurden mit 15 Pfund Waſſer, dem 4 Unzen kohlenſaures Kali zugeſetzt waren, gekocht; der filtrirten Flüſſigkeit wurden 2 Pfund Bleieſſig zugeſetzt, filtrirt, das meiſte Bleioxyd durch Schwefelſäure, und der Reſt deſſelben durch Schwefelwaſſerſtoff niedergeſchlagen. Die Eſſigſäure wurde durch kohlenſauren Kalk geſättigt, die Auflöſung filtrirt, abgedampft, mit verdünnter Schwefelſäure geſättigt, mit Knochenkohle gekocht, kochendheiſs filtrirt und zum Kryſtalliſiren hingeſtellt, worauf das Salicin anſchoſs. Man ſieht, wie höchſt irrational dieſer ganze Prozeſs war. Leroux hielt die Kryſtalle für ein ſchwefelſaures Salz von Salicin; allein Gay-Luſſac und Magendie wieſen das Irrige dieſer Meinung nach, indem ſie zeigten, daſs das Salicin gar keine Salzbaſis iſt.

Unſere Kenntniſſe von der Natur dieſer Subſtanz verdanken wir hauptſächlich einer ganz vor-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 440.

trefflichen Arbeit, die Braconnot *) darüber bekannt gemacht hat. Er fand das Salicin auch in der Rinde der Zitterpappel, woraus es in sehr bedeutender Menge erhalten werden kann. Der Grund, es darin aufzusuchen, war, daſs in Nordamerika Populus tremuloïdes als ein fiebervertreibendes Mittel angewendet wird, und mit unserer gewöhnlichen Zitterpappel, Populus tremula, sehr groſse Aehnlichkeit hat. Aus dieser Rinde erhält man das Salicin auf folgende Art: Das Decoct der Rinde wird so lange mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; darauf wird filtrirt und aus der filtrirten Flüssigkeit das Bleioxyd durch Schwefelsäure niedergeschlagen. Die Flüssigkeit wird alsdann abgedampft, zuletzt mit etwas Blutlaugenkohle gekocht und kochendheiſs filtrirt, worauf beim Erkalten das Salicin krystallisirt.

Das Salicin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in feinen, weiſsen Schuppen, die unter dem Microscop rechtwinklig und an den Seiten entkantet erscheinen. Wenn es aus einer sehr schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit anschieſst, so erhält man es in ziemlich groſsen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen. Zur Auflösung bedarf es 14 Th. Wasser von +17°. In Alkohol löst es sich nicht besser auf. Von Essigsäure und Salzsäure wird es in gröſserer Menge aufgelöst als von Wasser; allein nach der freiwilligen Verdunstung schieſst das Salicin unverändert wieder an. Salpetersäure löst dasselbe schon in der Kälte auf, ohne besonders zersetzend darauf einzuwirken, und wenn die Säure mit einer Basis gesättigt wird, kann man es daraus wieder krystallisirt erhalten. Von etwas verdünnter Schwefelsäure wird

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 296.

Digitized by Google

das Salicin in ein feines, weiſses Pulver verwandelt, welches in Alkohol löslich ist, und nach Verdunstung desselben daraus wieder pulverförmig erhalten wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Salicin aufgelöst und zersetzt; es entsteht eine purpurrothe Auflösung, woraus Wasser eine rothe Substanz niederschlägt, die weder in reinem Wasser, noch Alkohol, noch Säuren oder Alkalien auflöslich ist.

In der Wärme wird das Salicin von Salpetersäure zersetzt; es entsteht viel Kohlenstickstoffsäure und sehr wenig Oxalsäure. Durch kochende Salzsäure wird es in denselben pulverförmigen Stoff, wie durch etwas verdünnte Schwefelsäure verwandelt. Mit Alkali verbindet sich das Salicin, die Verbindung krystallisirt nicht mehr; wird aber das Alkali gesättigt, so erhält man das Salicin unverändert wieder. Es fehlt ihm durchaus die Eigenschaft, Säuren oder Alkalien zu sättigen.

Nach einer von Pelouze und Jules Gay-Lussac *) (Sohn des berühmten Chemikers) angestellten Analyse besteht das Salicin aus:

		Atome.
Kohlenstoff	55,491	2
Wasserstoff	8,184	4
Sauerstoff	36,325	1.

Braconnot fand, daſs das Salicin ferner erhalten werden könne aus Salix Helix, amygdalina

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 220. Nach ihrer Angabe braucht das Salicin 18 Th. Wasser von + 19° zur Auflösung, und ist in kochendem in fast allen Verhältnissen löslich. In Aether und Terpenthinöl ist es ganz unlöslich. Es schmilzt bei etwas über + 100° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; stärker erhitzt, wird es gelb und spröde wie Harz.

und fissa. Aber aus den Species: alba, triandra, fragilis, viminalis, capräa, babylonica, bicolor, incana, daphnoïdes und russiliana, erhielt er es nicht. Unter den Populusarten wurde es in tremula, alba und graeca gefunden, aber nicht in angulosa, nigra, virginica, monilifera, grandiculata, fastigiata und balsamea.

Auch **Peschier** *) hat Versuche über das Salicin bekannt gemacht, welches er für eine Basis hält, und erwähnt seiner Salze mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure und Salzsäure. Ich verweise nur auf die Abhandlung, da die Resultate wahrscheinlich auf einem Irrthum beruhen.

In seiner Arbeit über die Zitterpappel-Rinde führt **Braconnot** noch zwei andere Substanzen an, von denen die eine neu ist, die andere aber längst bekannt, nur in der französischen Chemie noch mit keinem bestimmten Nahmen belegt gewesen zu sein scheint. Die erstere derselben nennt er Populin, die zweite Corticin.

Populin. Das *Populin* wird aus der von Schwefelsäure sauren Flüssigkeit erhalten, woraus sich das Salicin abgesetzt hat; indem man nähmlich die Säure mit kohlensaurem Kali sättigt, fällt das Populin nieder, welches man auf ein Filtrum nimmt, mit etwas kaltem Wasser auswäscht, in kochendem auflöst und kochendheiſs filtrirt; beim Erkalten setzt es sich in feinen, weiſsen, nadelförmigen Krystallen ab.

Man kann es auch aus dem Laub der Zitterpappel erhalten, und zwar in gröſserer Menge. Das Laub wird mit Wasser gekocht, das Decoct mit essigsaurem Blei gefällt, das überschüssige Blei durch

*) Journal de Ch. medic. VI. 651.

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff abgeschieden, und die Flüssigkeit zur dünnen Syrups-Consistenz abgedampft. Beim Erkalten setzt sich daraus das Populin in Gestalt eines voluminösen Niederschlags ab, aus dem man die Flüssigkeit ausprefst. Die ausgeprefste Masse wird in dem 160fachen Gewicht kochenden Wassers aufgelöst, etwas Knochenkohle zugesetzt, einige Zeit lang gekocht, und die Flüssigkeit kochendheifs filtrirt, worauf sie beim Erkalten Populin in Menge absetzt.

Das Populin ist farblos, leicht, weich und voluminös, von süfsem Lakrizgeschmack, und braucht 2000 Th. kalten Wassers zur Auflösung. Die Auflösung fällt nicht die Metallsalze; wird sie mit Kochsalz gesättigt, so krystallisirt die darin enthaltene kleine Menge Populin heraus. Es ist in 70 Th. kochenden Wassers löslich. Auch ist es in kochendem Alkohol viel löslicher als in kaltem, so dafs die in der Wärme gemachte Auflösung beim Erkalten gesteht. Von verdünnten kalten Säuren wird es in gröfserer Menge aufgelöst, als von Wasser. Aus seiner Auflösung in Essigsäure wird es von Wasser gefällt; aus verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure von Alkali. Concentrirtere Säuren wirken darauf genau so, wie auf Salicin, und es entsteht dabei derselbe weifse, pulverförmige und derselbe rothe Stoff, wie von Salicin. Mit Salpetersäure entsteht Kohlenstickstoffsäure, aber keine Oxalsäure.

Beim Erhitzen schmilzt das Populin zu einem farblosen Liquidum; später entzündet es sich und verbrennt mit Flamme und einem eigenen aromatischen Geruch. Bei der trockenen Destillation gibt es ein Oel, welches gesteht und krystallisirt, und aus einem Oel von Persicogeruch, und aus Krystallen von Benzoësäure besteht.

Digitized by Google

In Betracht dieser beiden Destillationsproducte vergleicht Braconnot das Populin mit dem Amygdalin. Er berichtet ferner, daſs er bei einem Versuche, aus dem Pappeldecoct Salicin zu erhalten, dasselbe mit Kalkmilch vermischt und einige Zeit darauf filtrirt, mit Bleizucker gefällt, und das Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen habe; das Salicin sei, wie bei der andern Methode, herauskrystallisirt; allein aus der alkalischen Mutterlauge habe Schwefelsäure Benzoësäure niedergeschlagen, die auf andere Weise nicht erhalten werde, und wovon auch im Decoct keine Spur zu entdecken gewesen sei. — Es ist sehr möglich, daſs sowohl das Amygdalin als das Populin Benzoësäure-Verbindungen sind, von analoger Art wie die starren Aetherarten, die durch Reagentien und Wärme auf mannigfaltige Weise modificirt werden können.

Corticin. Das *Corticin* ist in dem Alkohol-Decoct der Zitterpappelrinde enthalten, und wird von Braconnot für identisch mit dem rothen Farbstoff der China gehalten, welcher der Absatz des Chinagerbstoffs ist, und wornach es also wahrscheinlich wird, daſs das Corticin nichts Anderes als ein in der Rinde gebildeter Absatz vom Gerbstoff und Extractivstoff ist.

Columbin. Wittstock *) hat in der Columbowurzel eine krystallisirende Substanz entdeckt, die er *Columbin* nennt. Es wird auf folgende Weise dargestellt: Columbowurzel wird mit Alkohol von 0,835 ausgekocht und die Auflösung im Wasserbad bis zu $\frac{1}{3}$ abdestillirt; dieser Rückstand setzt nach einigen Tagen das Columbin in gelbbraunen Krystallen ab. Man spült sie mit Wasser ab und löst sie wieder in kochendem Alkohol auf, dem man etwas Beinschwarz

*) Poggendorff's Annal., XIX. 298.

schwarz zusetzt; worauf das Columbin in farblosen, vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis anschieſst *). Man kann es schon aus einigen Drachmen der Wurzel erhalten, wenn man sie mit Aether extrahirt, und die Auflösung freiwillig verdunsten läſst.

Das Columbin besitzt keinen Geruch, aber einen äuſserst bitteren Geschmack; es ist weder sauer noch basisch. Es schmilzt wie Wachs, und wird bei der Destillation wie die Pflanzenstoffe im Allgemeinen zerstört, ohne Ammoniak zu geben. Es verbrennt ohne Rückstand. In der Kälte wird es sowohl von Wasser als Alkohol und Aether nur sehr wenig gelöst; im Kochen löst Alkohol zwischen $\frac{1}{30}$ und $\frac{1}{40}$ seines Gewichts davon auf. Auch ist es in flüchtigen Oelen löslich. Essigsäure ist sein bestes Lösungsmittel; beim Verdunsten der Säure schieſst es sehr regelmäſsig an. Dieſs ist ein gutes Reinigungsmittel, wenn das Columbin aus Aether oder Alkohol durch Fett verunreinigt erhalten wird. Schwefelsäure färbt dasselbe zuerst gelb und alsdann dunkelroth, indem sie es auflöst. Wasser schlägt aus der Säure eine rostgelbe Substanz nieder. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. löst dasselbe auf, ohne bedeutend zersetzend darauf zu wirken. Von kaustischem Alkali wird es aufgelöst, und von Säuren daraus wieder niedergeschlagen.

Da diese Substanz wahrscheinlich den wirksamen Bestandtheil der Columbowurzel ausmacht, so ist es von Wichtigkeit, denselben vollständig ausziehen zu können. Wird die Flüssigkeit, woraus das Columbin krystallisirt ist, gemengt mit Knochen-

*) Eine Beschreibung der Krystallform hat Gust. Rose geliefert (Poggend. Annalen XIX. 441.).

Digitized by Google

kohle und Glaspulver, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und dieser halb pulverförmige Rückstand mit Aether extrahirt, so hinterläſst dieser nach dem Abdestilliren eine aus Columbin und Fett bestehende Masse, aus der sich ersteres durch Essigsäure ausziehen läſst. 16 Unzen Wurzel gaben 1 Drachme Columbin. Nach Liebig besteht dasselbe aus Kohlenstoff 66,36, Wasserstoff 6,17, und Sauerstoff $27{,}47 = 7CH + O$.

Cinin. Unabhängig von einander haben Kahler und Alms *) im Semen Cinae eine krystallisirbare Substanz entdeckt, die man *Cinin* nennen könnte. Alms erhielt dasselbe krystallisirt aus der bis zur Syrupsdicke concentrirten Alkohol-Auflösung vom Saamen, und Kahler erhielt es, nebst Fett, in dem nach Verdunstung der Aetherlösung bleibenden Rückstand. Durch Auflösung in, mit etwas Salzsäure versetztem Alkohol von 0,0896 wurde es rein von Fett, und in sternförmig vereinigten, durchsichtigen, seideglänzenden, gelblichen Nadeln erhalten. Es hat weder Geruch noch besonderen Geschmack; beim Erhitzen schmilzt es zu einer braunen, ölartigen Masse, und sieht nach dem Erkalten wie Bernstein aus. Es verbrennt mit Flamme. Von Wasser wird es nicht aufgelöst; dagegen aber von Aether und Alkohol, und diese Auflösungen schmecken bitter. Auch in Terpenthinöl ist es löslich, nicht aber in fetten Oelen. Bei gelinder Wärme wird es von verdünnten Säuren aufgelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt. Mit Hülfe von Wärme ist es in kaustischem Ammoniak löslich; nicht in den fixen Alkalien.

Arthanatin. In den Wurzeln von Cyclamen europaeum und

---

*) Brandes Archiv. XXXIV. 318.

Digitized by Google

Primula veris hat Saladin *) eine krystallinische Substanz entdeckt, die er *Arthanatin* nennt. Auf folgende Weise ward es erhalten: das Wasserextract der Wurzelknollen von Cyclamen europaeum wird mit Alkohol gekocht, der, nachdem er theilweise abdestillirt und darauf freiwillig verdunstet ist, das Arthanatin in Gestalt vieler kleiner, weiſser, krystallinischer Punkte absetzt. Diese Substanz braucht 500 Th. Wassers zur Auflösung, ist in Alkohol leicht löslich, in Aether und fetten und flüchtigen Oelen unlöslich. Die Alkohol-Lösung schmeckt höchst bitter, und gibt weder saure noch basische Reactionen. Sie wird sowohl von Wasser als Aether getrübt. Galläpfelinfusion fällt dieselbe vollständig aus. Von Schwefelsäure wird das Arthanatin roth, mit Salpetersäure gibt es Oxalsäure, und von Pflanzensäuren wird es leichter aufgelöst als von Wasser.

Ueber die Bildung des Asparagins oder Althäins aus Althäwurzel hat Wittstock **) Untersuchungen angestellt. Zieht man, nach ihm, die Wurzel zuerst mit Alkohol und darauf mit Wasser aus, so erhält man kein Asparagin, weder im Alkohol, noch im Wasser. Eben so wenig kann es erhalten werden, wenn die Infusion mit Kalkwasser gemacht, oder die während des Verdunstens entstandene Säure von Zeit zu Zeit mit Kalkwasser abgestumpft wird; sondern nur dann, wenn man die wäſsrige Infusion während der Behandlung von selbst sich säuern läſst, was bei ihrer Concentration in bedeutendem Maaſse statt findet. Wittstock bekam weit mehr Asparagin, als seine Vorgänger, wenn er die Mutterlauge, nachdem es sich abgesetzt hatte, in Wasser

Asparagin.

*) Journal de Ch. med. VI. 418.

**) Poggendorff's Annal. XX. 346.

löste, mit Bleizucker ausfällte, vom Blei zuerst mit Schwefelsäure, und zuletzt mit Schwefelwasserstoff befreite und zur Syrupsconsistenz abdampfte, wobei die anfänglich eingetretene Weingährung unterbrochen wurde. Der Syrup gestand gänzlich zu einer Masse von Krystallen, die sich vermittelst Alkohols vom Wasserextract trennen lieſsen und Asparagin in Menge gaben. Auſser Asparagin bekam Wittstock noch eine andere weiſse, krystallinische Substanz, dieselbe, die Plisson Asparagine amorphe und translucide nannte, und in die, nach ihm, das Asparagin durch Kochen mit Wasser und Magnesia verwandelt wird. Diese Substanz war ganz einfach aspartinsaure Talkerde.

Da Wittstock bei seinen Versuchen in der Althäwurzel Zucker, Schleim, Pflanzenleim u. a. fand, so vermuthet er, daſs das Asparagin ein Product der bei der Analyse statt findenden gegenseitigen Wirkung dieser Substanzen auf einander, und nicht ein Educt sei, und er hält es namentlich für wahrscheinlich, daſs es aspartinsaures Ammoniak sei, in welches es von Alkali zersetzt werde, wenn es auch Plisson nicht glückte, dasselbe aus Ammoniak und dieser Säure darzustellen. Wittstock bemerkt, daſs er mit Versuchen zur näheren Ausmittelung dieses Gegenstandes beschäftigt sei.

Eine hiermit in nahem Zusammenhang stehende Arbeit ist eine von Henry d. J. und Plisson bekannt gemachte Monographie des Asparagins *). Das Bemerkenswertheste darin ist, daſs sowohl Schwefelsäure als Kali das Asparagin in Ammoniak und Aspartinsäure verwandeln, ohne daſs dabei ein anderer, neu gebildeter Körper zu entdecken wäre.

*) Journal de Pharm. XVI. 713.

Digitized by Google

Geschieht die Auflösung in der Kälte, so kann das Asparagin noch durch eine Säure niedergeschlagen werden; geschieht sie aber in der Wärme, oder wird sie einige Zeit stehen gelassen, so erhält man nur Aspartinsäure. Dieſs stimmt zwar mit Wittstock's Ansicht überein; allein da sie fanden, daſs sich auch Ammoniak wie Kali verhält, indem beim Erhitzen damit das Asparagin zerstört wird, so möchte es fast scheinen, als bestände zwischen Asparagin und aspartinsaurem Ammoniak ein analoger Unterschied, wie zwischen cyansaurem Ammoniak und Harnstoff, als enthielten nähmlich beide dieselben Bestandtheile in gleichen relativen Quantitäten, aber auf andere Weise verbunden.

Nach ihnen hat das Asparagin folgende Zusammensetzung;

		Atome.
Kohlenstoff	38,3853	6
Wasserstoff	6,2398	12
Stickstoff	22,4627	3
Sauerstoff	34,4135	4
	101,5013.	

Vergleicht man mit diesen Angaben ihre p. 227. angeführte Analyse der Aspartinsäure, so ergibt sich offenbar, daſs entweder jene oder diese Analyse sehr unrichtig sein müsse; denn nachdem sich das Asparagin durch Ammoniakverlust in Aspartinsäure verwandelt hätte, würde diese dessen ungeachtet weniger Kohlenstoff als das Asparagin enthalten, und ein angenommener Zuschuſs von Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältniſs wie im Wasser, würde nicht auf eine so genügende Weise zur Erklärung ausreichen, daſs daraus eine Annäherung zu den bei der Analyse gefundenen Zahlen hervorginge

Coloquinten-bitter.

Herberger *) gibt eine neue Methode an, wie aus den Coloquinten der bittere Stoff reiner, als man ihn bisher erhielt, darzustellen sei. Das Wasserextract von Coloquinten wird mit Alkohol ausgezogen, dieser abdestillirt, und der Rückstand in vielem und etwas lauem (nicht kochend heiſsem) Wasser aufgelöst; die Flüssigkeit wird darauf filtrirt und mit neutralem essigsauren Blei gefällt. Der bittere Stoff bleibt in der Flüssigkeit und wird durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, filtrirt und zur dünnen Syrupsconsistenz abgedampft. Durch Zusatz von etwas überschüssigem kaustischen Ammoniak wird der bittere Stoff in gelben Flocken niedergeschlagen; man befreit ihn durch Pressen von der Flüssigkeit, löst ihn in Alkohol und dampft zur Trockne ab. Der so erhaltene bittere Stoff hat im Ganzen dasselbe Ansehen und das äuſsere Verhalten, wie der schon früher bekannte, nach Braconnot's Methode gereinigte; allein seine Auflösung wird nicht von Galläpfelinfusion gefällt, wie es mit dem nach des letzteren Methode bereiteten der Fall ist. Auch ist es klar, daſs, wenn der Bleizucker etwas ausfällt, und das Ammoniak etwas aufgelöst behält, was nicht Bitterstoff ist, die nach Herberger's Methode gereinigte Substanz reiner sein müsse.

Cathartin u. Cytisin.

Bei der Analyse von Anagyris foetida, Cytisus alpinus und Coronilla varia haben Peschier und Jacquemir **) einen eigenen, bitteren, nicht krystallisirenden Stoff gefunden, der nach ihnen vollkommen identisch ist einerseits mit dem von Lassaigne und Feneulle in den Sennesblättern gefundenen, sogenannten Cathartin, und andrerseits mit dem von

*) Buchner's Repert. XXXV. 363.
**) Journ. de Ch. med. VI. 65.

Digitized by Google

Chevallier und Lassaigne in Cytisus Laburnum gefundenen Stoff. Da diese Stoffe nicht krystallisiren, und im Allgemeinen extractartig, bitter und purgirend sind, so möchte es wohl gleich schwer sein zu entscheiden, ob sie identisch, oder ob sie von einander verschieden sind; auf jeden Fall wäre hierzu eine strengere Prüfung nöthig, als hier geschehen ist. Eben so will auch Hubert *) gefunden haben, daſs auch der Saft aus den Beeren von Rhamnus catharticus (Succus spinae cervinae) Cathartin enthalte.

Amanitin.

In einigen giftigen Schwämmen (Agaricus bulbosus und vernus) hat Le Tellier den giftigen Stoff aufgesucht, und ohne ihn für sich darstellen zu können, hat er ihm den Nahmen Amanitin gegeben (nach Persoon's Nahmen für diese Schwämme, Amanites). So viel geht aus diesen Versuchen hervor, daſs der giftige Stoff in Alkohol oder Aether unlöslich ist und von essigsaurem Blei nicht gefällt wird, daſs der Schwamm Kalisalze enthält, und daſs diese giftige Eigenschaften bekommen, wenn sie aus seinem Extract anschieſsen, ob aber in Folge mechanischer Einsaugung des Extracts, oder in Folge einer wirklichen chemischen Verbindung mit dem Gift, läſst sich aus den Versuchen nicht schlieſsen. Als Reagens auf das Gift wandte er lebende Frösche an, in deren Zellgewebe eine Auflösung der zu prüfenden Substanz injicirt wurde, welche, wenn sie Gift enthielt, das Thier in ½ bis 1 Stunde tödtete.

Zersetzung von Pflanzenstoffen durch Schmelzen mit Kalihydrat.

Gay-Lussac **) bemerkt, daſs bei der Bildung von Oxalsäure, die statt findet, wenn Pflanzenstoffe mit Kalihydrat bei einer noch nicht bis zum Glühen reichenden Temperatur geschmolzen

*) Journ. de Ch. med. V.

**) A. a. O. VI. 20.

Digitized by Google

werden (Jahresb. 1831, p. 183.) zugleich auch Wasser und Essigsäure gebildet werden.

Brandes *) hat gezeigt, daſs man aus Papierschnitzeln, so wie sie bei den Buchbindern in Menge abfallen, oxalsaures Kali, und daraus sehr vortheilhaft Oxalsäure gewinnen könne, wenn man die Papierschnitzeln in dem 8fachen Gewicht gewöhnlicher Seifensiederlauge einträkt, damit eintrocknet, und dann zum Schmelzen bringt.

Winkler **) hat untersucht, welche Producte entstehen, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe mit Kalihydrat geschmolzen werden. Er fand, daſs Pollenin von Lycopodium, so wie Strychnin und Morphin in diesem Falle die Entstehung einer Säure von ganz eigenthümlichen Characteren veranlassen. Man nimmt 2 Th. Lycopodium, 1 Th. trocknes Kalihydrat und 2 Th. Wasser, verdampft erst zur Trockne, und erhitzt dann so weit, daſs die Masse gerade geschmolzen ist. Nach dem Erkalten ist sie gelbbraun und löst sich mit rothbrauner Farbe in Wasser. Die beim Schmelzen anfänglich ammoniakalisch riechende Masse besitzt nachher einen unangenehmen Geruch nach Bilsenkrautextract. Salpetersäure schlägt aus der Auflösung gelbbraune Flocken nieder, die nach dem Auswaschen und Trocknen einem hellgrauen Fett gleichen, und wie Fett schmelzen. Diese Substanz hat einen höchst widrigen, eigenthümlichen Geruch, ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether, welche dieselbe nach dem Verdunsten in Gestalt eines dunkelgelben Oels zurücklassen. Das Kalisalz ist in Wasser leicht löslich, nicht krystallinisch, dunkel

*) Dessen Archiv. XXXII. 114.

**) Buchner's Repert. XXXIV. 268.

rothbraun, in Alkohol unlöslich. Seine Auflösung wird von hineingeleitetem Kohlensäuregas nicht getrübt. Es enthält 56,8 Kali. Seine Auflösung gibt braune Niederschläge mit den Salzen von Eisenoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd. Der Bleiniederschlag enthält 82,895 Bleioxyd.

Mit Piperin und Kali scheint eine ähnliche Säure zu entstehen. Chinin zeigte ein ganz anderes Verhalten, verschieden nach ungleich starker Erhitzung, aber nicht genau genug untersucht. Bei allen diesen Versuchen wurde auch ein wenig Oxalsäure erhalten.

Weinmesser.

Tabarié *) hat zur Prüfung des Weingeistgehalts in gegohrenen, nicht kohlensäurehaltigen Getränken eine recht sinnreiche Methode angegeben. In einem graduirten Gefäſse kocht man das gegohrene Getränk so lange, bis aller Weingeist verjagt ist. Nach dem Erkalten verdünnt man es bis zu seinem ersten Volumen, und indem man sein specifisches Gewicht vor und nach der Operation vergleicht, findet man, durch Anwendung von Tabellen für das centesimale Alkoholometer, den Alkoholgehalt sehr genau. Das zu dieser Probe ausgedachte Instrument nennt Tabarié *Oenometer*.

Gährungsproducte. **Analyse von Bier.**

Wackenroder **) hat einige Biersorten analysirt. Beim Kochen gaben sie, nach ihm, Alkohol und Essigsäure ab, und lieſsen Flocken von Pflanzeneiweiſs fallen. Aus dem eingetrockneten Rückstand zog Aether etwas Fett aus. Er bestand im Uebrigen aus Stärkegummi, welches von Jod nicht gebläut wurde, Extractivstoff aus dem Getreide und dem Hopfen, Aepfelsäure und phosphorsauren Sal-

*) Annal. de Chim. et de Phys. XLV, 222.

**) Kastner's Archiv für Ch. u. Met. I. 356.

zen. Nach Verbrennung dieser Masse blieb $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ p. C. vom Gewicht des Biers Asche zurück, bestehend aus phosphorsaurem Kali und phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde.

Lichtenhainer Bier enthielt auf 100 Theile: 2,168 Alkohol, 0,048 Pflanzeneiweiſs, 4,485 festen Rückstand, 92,299 Wasser mit ein wenig Essigsäure und Kohlensäure. Die Asche wog 0,240, und bestand aus Kalisalz 0,078 und Erdsalzen 0,162.

Jenaer Bier enthielt 2,080 Alkohol, 0,02 Pflanzeneiweiſs, 7,155 Rückstand, 90,739 Wasser. Es gab 0,188 Asche, wovon 0,103 Kalisalz und 0,085 Erdsalze.

Erlanger Bier gab 3,018 Alkohol, 0,045 Eiweiſs, 6,114 Rückstand, 90,793 Wasser und 0,189 Asche, wovon 0,118 Kalisalz und 0,071 Erdsalze.

Opium im Porter.

In einer Abhandlung über das Opium und seine Reagentien führt Andrew Ure *) einen Umstand an, der die gröſste Aufmerksamkeit verdient, daſs nähmlich *derjenige Porter aus Londoner Brauereien, der aus England ausgeführt wird, Opium enthalte.* Die Versuche, auf die er diese Angabe stützt, haben ihn zu der Aeuſserung veranlaſst: „It is difficult to resiste te evidence thus disclosed of the presence of opium in *genuine* London porter“ **). Der Beweis ist folgender: Aus Londoner brown stout erhält man mit essigsaurem Bleioxyd einen grau gefärbten Niederschlag, gleich stark aus dem ächten, wie aus dem mit Opiumtinctur versetzten; *werden diese Niederschläge mit Schwefelsäure*

*) Journal of Science, Litterat. and Art. 1830. Jan. to March. p. 56. April to Juni. p. 373.

**) Es ist schwer, dem so augenscheinlich dargelegten Beweis der Gegenwart von Opium in ächtem Londoner Porter zu widerstehen.

Digitized by Google

zersetzt, so geben sie mit Eisenchlorid ſast dieselbe rothbraune Farbe. Dieser Beweis ist indessen unsicher, denn die rothbraune Farbe kann eher von Essigsäure verursacht werden, als von Mekonsäure, die eine schöne rothe Farbe gibt. Es ist mir nicht bekannt, welches Aufsehen diese Angabe in England gemacht haben mag; allein in dem nächsten Heft desselben Journals hat Ure folgende, die Angabe der ersten Abhandlung halb verneinende, und von der eben angegebenen wesentlich verschiedene Thatsache einflieſsen lassen: „Es war der durch Ammoniak in Porter erhaltene Niederschlag, *aus dem ich Morphin auszog, und mit Salpetersäure eine rothe Farbe bekam*, welcher Niederschlag aus Porter erhalten wurde, der von einem eminenten Londoner Brauer *exportirt* war; dagegen in Porter von einigen anderen groſsen Brauereien habe ich keine Spur von Morphin gefunden, woraus ich schlieſse, daſs diese Verfälschung keineswegs allgemein ist.“ Wiewohl diese verschiedenartigen Angaben sehr einem Versuche gleichen, durch eine dem Falle angepaſste Entschuldigung von einer falschen Angabe zurückzukommen, die eben so wenig Vertrauen verdient, wie die Beschuldigung selbst, so kann dadurch doch keineswegs der Verdacht entfernt werden, den Ure auſserdem so positiv durch die Aeuſserung bekräftigt, daſs ein eminenter Londoner Porterbrauer den nach anderen Ländern exportirten Porter absichtlich mit Opium vergifte. So etwas kann für die Consumenten des exportirten Porters nicht gleichgültig sein, und muſs auf die Consumtion von allem exportirten Londoner Porter Einfluſs haben; denn man würde sich vor dem verfälschten nur dadurch verwahren können, daſs man allen Porter als solchen betrachtete. Eine Verfäl-

schung von dieser Art zu offenbaren, ist sehr verdienstlich, allein zufolge eines nur unzureichend bestätigten Verdachts vor dem europäischen Publicum eine Angabe als sicher hinzustellen, die einen an sich löblichen und ehrlichen Industriezweig brandmarken und ihm schaden kann, wäre ein Verbrechen, dessen sich wohl schwerlich ein Mann von Ure's Ruf zu Schulden kommen lassen möchte. Irrthümer von dieser Art sind von weit wichtigeren Folgen, als z. B. der, daſs Ure in derselben Abhandlung den durch Ammoniak in Porter bewirkten Niederschlag als hauptsächlich aus einer Form von Hordein bestehend betrachtet, während es doch bekannt ist, daſs Ammoniak aus allem Malzbier ein durch etwas Extractivstoff braun gefärbtes Gemenge von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurem Ammoniaktalk fällt *).

Wein. Bouïs **) führt an, daſs man in einigen Weinländern die rothe Farbe des Weins mit etwas Indigo, vermuthlich löslichem Indigblau, zu erhöhen pflege. Dieſs entdeckt man dadurch, daſs die Farbe von Alkali grünblau wird; jedoch hat man dabei zu beachten, daſs, wenn man zu einem Wein, der mit Alkali grün wird, zuvor eine Säure, selbst nur Alaun, und darauf Alkali zumischt, die Farbe violett und nicht grün wird. Auch gibt man an, daſs man an einigen Orten, damit sich der Wein besser halte, auf 500 Th. Trauben, die ausgepreſst werden, 1 Th. Gyps zusetzt. Der Gyps zersetzt sich dabei nicht mit der Länge der Zeit, wie es in den mit organischen Stoffen versetzten Mineralwassern der Fall ist.

---

*) Vergl. m. Lehrbuch der Chemie Th. III. p. 957.

**) Journal de Chim. med. VI. 366.

Digitized by Google

François *) hat gezeigt, daſs das Langwerden des Weins von einer Portion aufgelösten Pflanzenleims, der sich absetzt, herrührt. Durch Zusatz einer kleinen Menge Galläpfel- oder Eichenrinde-Extracts kann ihm abgeholfen werden; man beugt ihm entweder vor, indem man es nach der Weinbereitung während der Klärung, ehe der Wein auf Bouteillen gefüllt wird, zusetzt, und alsdann mit Hausenblase klärt, oder man verbessert es dadurch, nachdem der Wein schon lang geworden ist. In letzterem Falle sind 10 bis 20 Gran trockenes Extract auf jede Bouteille erforderlich. Dubois, von demselben Princip ausgehend, wendet in derselben Absicht unreife Vogelbeeren an.

Reinigung von Kartoffelbranntwein.

Nach Moldenhaur **) wird das Fuselöl aus Kartoffelbranntwein durch fein geriebenen Alaun (2 Pfund auf ein Oxhoft Branntwein) vollkommen entfernt; bei Getreidebranntwein aber glückt es nicht. Hünefeld ***) hat gefunden, daſs mangansaures Kali, nach zweitägiger Einwirkung auf Branntwein, daraus vollkommen alles Fuselöl wegnahm. Von diesem Vorschlage hat Meurer †) mit Erfolg Anwendung gemacht: das mineralische Chamäleon wurde durch Schmelzen von 6 Unzen Salpeter mit 2 Unzen gewöhnlichem Braunstein gemacht, und zu 45 Maaſs Branntwein von 0,9 spec. Gewicht (oder 66 Procent) zugesetzt. Nach Verlauf von zwei Tagen wurde er destillirt und dadurch vollkommener rein erhalten, als sich durch eins der anderen bekannten Mittel, Kohle, Chlorkalk, Oel etc., bewirken läſst.

*) Journal de Pharmacie. XVI. 154.

**) Geiger's Magazin. XXXI. 222.

***) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 139.

†) Pharmaceutisches Centralblatt. 1831. p. 63.

Salzsäure-äther, Chloräther.

In einer Arbeit, die Aufmerksamkeit verdient, die jedoch ohne Wiederholung und Bestätigung der Versuche nicht als entscheidend zu betrachten ist, sucht Morin *) darzuthun, daſs diejenige Aetherart, die durch Condensation von Chlorgas mit ölbildendem Gas entsteht, vollkommen dieselbe sei, welche man erhält, wenn Chlor bei 0° bis zur Sättigung in Alkohol eingeleitet, oder wenn gewöhnlicher Aether mit einem Ueberschuſs von Chlor zersetzt wird. In allen Fällen gehe, nach seinen Versuchen, dasselbe vor sich, wie wenn Chlor auf ölbildendes Gas wirke, ohne daſs es mit Wasser zu Aether oder Alkohol verbunden ist. Bekanntlich hat man aus den Untersuchungen über den Chloräther im Maximum von Chlorgehalt (das Oel aus Chlor und ölbildendem Gas) geschlossen, daſs seine Zusammensetzung $= \bar{C}l + \bar{C}H^2$ sei. Nach Morin aber ist der Versuch, worauf sich diese Annahme gründet, daſs sich nähmlich die beiden Gase zu gleichen Volumen mit einander verdichten, in so fern unrichtig beurtheilt worden, als die Gase nicht in diesem Verhältniſs mit einander verbunden bleiben, sondern daſs die Hälfte des Chlors mit $\frac{1}{4}$ vom Wasserstoff Salzsäure bilde, die sich abscheide, und daſs sich das entsprechende Viertel Kohlenstoff mit der andern Hälfte des Chlors zu $C\bar{C}l$ verbinde, der wiederum mit den nicht zersetzten $\frac{3}{4}$ vom ölbildenden Gas in Verbindung trete. Dadurch entstehe die Verbindung $= C\bar{C}l + 3CH$. Seine Versuche mit Chlor und Alkohol und Aether bezwecken, für diese Fälle dieselbe Bildung von Salzsäure und in demselben relativen Verhältniſs, wie bei der Vereinigung von Chlor mit dem Gase, nachzuweisen. Die angeführten Versuche sind nicht so

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 225.

Digitized by Google

scharf, daſs sie überzeugend wären, und das Resultat scheint die Aetherarten der Salzbilder von der schönen Analogie mit den übrigen zu entfernen; inzwischen beweist letzterer Umstand nicht viel, und die Hauptsache bleibt immer, mit aller Sicherheit zu beweisen, daſs bei diesen Aetherbildungen eine solche Theilung und Abscheidung von Salzsäure statt findet, wie sie Morin gefunden hat.

Aetherbildung durch electrische Wirkung.

Ueber die Entladung der electrischen Säule durch Alkohol und eine dabei mögliche Aetherbildung, hat Lüdersdorff *) verschiedene Versuche angestellt. Wasserfreier Alkohol gibt keine Spur von Aether, allein in dem von 0,809 spec. Gew. entstanden bei Anwendung von Platindräthen deutliche Spuren von Aether, der Essigäther zu sein schien. Bei Anwendung von oxydirbaren Dräthen und wasserhaltigerem Alkohol wurde nur das Wasser zersetzt und Metalloxyd gebildet. Mit Säuren versetzter Alkohol gab bei diesen Versuchen stets mehr oder weniger Aether.

Wirkung der Bromsäure u. Chlorsäure auf Alkohol.

Ueber die Wirkung der Bromsäure und Chlorsäure auf Alkohol hat Serullas **) Untersuchungen angestellt. Bekanntlich läſst sich die Auflösung beider Säuren in wasserhaltigem Alkohol durch freiwillige Verdunstung ohne gegenseitige Einwirkung concentriren. Concentrirte Bromsäure dagegen, mit wasserfreiem Alkohol vermischt, verwandelt denselben, wie Serullas fand, unter Wärme-Entwickelung und unter Freiwerden von Brom, in Essigäther. Die Einwirkung der Chlorsäure auf Alkohol war noch heftiger; derselbe wurde dadurch, unter Entwickelung von Chlor, in concentrirte Essigsäure verwandelt,

*) Poggendorff's Annal. XIX. 77.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 203.

oder unter Verbrennung zerstört, wenn seine Menge gering war. Bei diesen Zersetzungen entstand keine Kohlensäure; der Alkohol verliert nur einen Antheil Wasserstoff und nimmt Sauerstoff auf. Auch der Aether wird von Chlorsäure in Essigsäure verwandelt.

Cyanäther. Liebig und Wöhler *) haben eine Verbindung von Cyansäure mit Alkohol beschrieben, die sie Cyanäther nennen. Man erhält ihn, wenn man das Destillationsproduct der Cyanursäure (d. h. wasserhaltige Cyansäure) unmittelbar in wasserfreien Alkohol leitet, der sich damit bis zum Kochen erhitzt, wenn man ihn nicht künstlich abkühlt. Der Cyanäther schlägt sich als ein weiſses, krystallinisches Pulver nieder. In kochendheiſsem Alkohol, so wie in einem Gemische von Alkohol und Aether, ist er ziemlich leicht auflöslich, und kann daraus in durchsichtigen, glänzenden, prismatischen Krystallen erhalten werden. Dieser Aether besitzt weder Geschmack noch Geruch, reagirt nicht auf Lackmus, ist in kaltem Wasser unauflöslich und nur schwierig in kochendem, woraus er beim Erkalten als ein moosartiges Netzwerk herauskrystallisirt. Von heiſser Schwefelsäure und Salpetersäure scheint er ohne Veränderung aufgelöst zu werden. Beim Erhitzen schmilzt er zu einer klaren Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. In offener Luft stärker erhitzt, verflüchtigt er sich unverändert und condensirt sich in der Luft zu voluminösen, leichten, in der Luft herumfliegenden Flocken. Sein Dampf läſst sich anzünden und brennt als Flamme. Bei der Destillation in einer Retorte gibt der Cyanäther überdestillirenden Alkohol und zurückbleibende Cya-

*) Poggendorff's Annal. XX. 395.

Cyanursäure in ihrer löslichen, krystallisirbaren Modification. Von heiſsem kaustischen Kali wird er in Alkohol und cyansaures (nicht cyanursaures) Kali zersetzt. Auch mit Aether und wasserhaltiger Cyansäure wird diese Verbindung erhalten. Nach ihrer Analyse besteht er aus Cyansäure 51,628, Alkohol 34,864 und Wasser 13,508 $= \dot{C}y + CH^3O + \dot{H}$. Es ist klar, daſs er auch betrachtet werden kann als eine Verbindung von Cyanursäure und Alkohol, oder von Cyanursäure, Aether und Wasser. In beiden Fällen sind darin 65,14 p. C. Cyanursäure enthalten, wie auch ziemlich nahe bei der trockenen Destillation dieses Aethers gefunden wurde.

Weinöl.

Nach einer Analyse von Liebig *) ist das schwefelsäurehaltige Weinöl, Serullas's Sulfate d'hydrogéne carboné neutre (Jahresb. 1830, p. 252.), ganz so zusammengesetzt, wie Serullas angibt, nähmlich $2\dddot{S} + 8CH + \dot{H}$, und enthält auf 100 Theile: ölbildendes Gas 38,598, Schwefelsäure 55,614 und Wasser 5,788. Die von Serullas bemerkte grüne Farbe zeigte sich bei Liebig's Versuchen nicht.

Weinschwefelsaurer Baryt.

Serullas **) hat die Bemerkung gemacht, daſs weinschwefelsaurer Baryt, der über ein Jahr lang in einer verschlossenen Flasche stand, sich in fortwährender Zersetzung befand, und dabei in Schwefelsäure, schwefelsauren Baryt und freiwerdenden Aether zersetzt wurde. Diese Thatsache zeigt noch sicherer als eine der früheren, daſs die Weinschwefelsäure nicht Unterschwefelsäure enthalten könne.

Destillationsproducte. Paraffin.

Ueber einen, unter den Destillationsproducten vom Rothbuchenholz (Fagus sylvatica) aufgefunde-

*) Poggendorff's Annal. XXI. 40.

**) Journal de Ch. med. VI. 684.

nen neuen Körper hat **Reichenbach** *) eine ausführliche und ganz vortreffliche Untersuchung mitgetheilt. Er nennt diesen Körper *Paraffin,* von parum und affinis, wegen des Mangels an Verwandtschaft, den er gegen die meisten Körper zeigt. Auf folgende Weise wird er dargestellt:

Bei der Destillation von Buchenholz erhält man in der Vorlage drei Flüssigkeits-Schichten, nähmlich zu Oberst Brandöl, darunter Holzessig und Wasser, und zu Unterst ein zähes Gemische von Brandharz und Brandöl. Diese letztere Schicht wird für sich genommen und destillirt. Nachdem anfänglich das Brandöl übergegangen ist, fängt die Masse zuletzt an sich aufzublähen und stärkere Hitze zu erfordern; alsdann wechselt man die Vorlage und destillirt bis zu Ende. Man erhält eine mit glänzenden Krystallschuppen erfüllte, ölartige Masse. Dieselbe wird in einem gleichen Volumen Alkohol von 0,835 aufgelöst, und alsdann, unter beständigem Umrühren, mit kleineren Antheilen desselben Alkohols vermischt, bis ungefähr noch 6- bis 8mal so viel hinzugegeben ist, während dessen sich die Auflösung mehr und mehr trübt. Das Oel besteht nähmlich aus einer Auflösung von Paraffin in Brandöl, die sich mit wenigem Weingeist unzersetzt vermischen läſst, von mehr aber gefällt wird, indem sich das Oel mit dem Alkohol vereinigt, und das Paraffin sich niederschlägt. Dasselbe wird mit Alkohol abgewaschen, um es farblos oder fast farblos zu erhalten, und in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es beim Erkalten in kleinen, microscopischen Nadeln und Blättchen anschieſst. Es ist weiſs, glänzend, zart anzufühlen, geschmack- und geruchlos, von 0,87 spec.

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. II. 436.

Gewicht, und knetbar. Es schmilzt bei + 43°,75, und erstarrt beim Erkalten zu einer glasartigen Masse von nicht krystallinischem Bruch; bei höherer Temperatur läſst es sich überdestilliren. Es ist schwer entzündlich, verbrennt aber mit klarer und leuchtender Flamme. Von Chlorgas wird es nicht angegriffen; im Schmelzen löst es in geringer Menge Schwefel und Phosphor auf; beim Zusammenschmelzen mit Kalium wird es nicht zersetzt; auch wird es weder von Säuren noch kaustischen Alkalien angegriffen. Von Aether wird es aufgelöst, der sein 1,4faches Gewicht davon aufnimmt. 100 Th. wasserfreier Alkohol lösen im Kochen 3,45 Th. davon auf, und beim Erkalten scheidet es sich wieder so aus, daſs die ganze Masse zu gestehen scheint. 80procentiger Alkohol behält bei + 20° nur $\frac{1}{3}$ p. C. seines Gewichts davon aufgelöst. In flüchtigen und fetten Oelen ist es auflöslich, auch läſst es sich mit Talg, Fett, Wachs, Wallrath, Colophon zusammenschmelzen; nicht aber mit Naphthalin, Pech, Camphor oder Benzoëharz. Reichenbach hält es für möglich, daſs dieser Körper künftig einmal zu Lichtern und als Basis zu Einschmierungen bei Frictionen Anwendung finden werde. Er kann aus allen Holzarten erhalten werden, und keineswegs in so geringer Menge, daſs nicht Methoden zu seiner vortheilhaften Darstellung aufzufinden sein möchten.

Die Analyse dieses Körpers, in Betreff seiner elementaren Bestandtheile, wird unstreitig in theoretischer Hinsicht sehr wichtige Resultate liefern.

Ueberreste von zerstörten Pflanzenstoffen. **Moder.**

Boullay d J. *) hat Versuche über den Moder beschrieben, den er, nach der ebenfalls gebrauchten Benennung Ulmin, Acide ulmique, Ulmin-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 473.

Digitized by Google

säure, nennt. Er darf nicht mit dem Absatz des Gerbstoffs und der Extracte verwechselt werden. Allein von gleicher Natur ist, nach Boullay, die Substanz aus der Dammerde, der Umbra, dem Torf, die durch Kochen von kaustischem Kali mit Sägespähnen erhaltene Substanz, der Farbstoff im ungebleichten Garn, im Ruſs; auch sei sie enthalten in den Producten von der Destillation des Holzes, und entstehe durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Holz, Stärke, Rohrzucker, Alkohol, und von Alkali auf Traubenzucker. — Hätte Boullay, statt alle diese Substanzen zusammen zu werfen, eine nähere Untersuchung des Moders aus der Dammerde vorgenommen, so möchte er wohl hier mehrere, von einander verschiedene Substanzen gefunden haben. Nichts leitet mehr irre, als zu groſse Verallgemeinerung bei speciellen Untersuchungen. Boullay's Ulminsäure besteht aus 56,7 Kohlenstoff und 43,3 Wasser, also in demselben relativen Verhältniſs wie in der Galläpfelsäure, mit dem Unterschied jedoch, daſs erstere eine gröſsere Anzahl von Atomen enthält. Zur Bestimmung der Atomen-Anzahl sättigte er Kali mit Ulminsäure, und fällte damit Blei-, Silber- und Kupfer-Salze; die Niederschläge wurden analysirt und waren zusammengesetzt aus:

	Kupfersalz.	Bleisalz.	Silbersalz.
Säure	89,5	73,14	71,43
Basis	10,5	26,86	28,57.

Nach den beiden letzteren, unter sich etwas übereinstimmenden, würde die Säure 14mal den Sauerstoff der Basis enthalten, $= C^{28} H^{28} O^{14}$; allein nach der Analyse des Kupfersalzes, die er für die richtigste hält, betrüge der Sauerstoff das 15fache von dem der Base, und die Formel wäre $C^{30} H^{30} O^{15}$. Um jedoch zu zeigen, wie wenig zuverlässig diese

Digitized by Google

Rechnung ist, ist zu bemerken, daſs alsdann die berechnete Zusammensetzung des Kupfersalzes zu 88,9 Säure und 11,1 Oxyd ausfällt, was um mehr als $\frac{1}{2}$ p. C. vom Versuch abweicht, und also anzeigt, daſs dieser Untersuchung noch sehr unsichere Data zu Grunde liegen; denn 0,6 p. C. bei einer in dieser Absicht angestellten Analyse ist ein ungefähr 60mal gröſserer Fehler, als für einen bloſsen Beobachtungsfehler zugegeben werden könnte. Nach der Analyse werden 100 Th. Kupferoxyd von 852,38, und nach der Rechnung von 800,9 Ulminsäure gesättigt, was eine Differenz von $\frac{1}{2}$ auf 8 ausmacht, und eine ganz auſserordentliche Abweichung ist. — Ich bin überzeugt, daſs sich noch Viele fruchtlos mit dem Moder und den damit analogen Körpern versuchen werden, bevor wir zu einem reinen theoretischen Resultat darüber kommen.

Honigsteinsäure.

Liebig und Wöhler *) haben die Honigsteinsäure analysirt, mit dem merkwürdigen Resultat, daſs sie aus 50,51 Kohlenstoff und 49,79 Sauerstoff, ohne Wasserstoff, zusammengesetzt oder $= C^4 O^3$ ist, d. h. daſs sie den Kohlenstoff mit halb so viel Sauerstoff als in der Oxalsäure verbunden enthält, oder mit der Bernsteinsäure gleiche Zusammensetzung hat, wenn man aus dieser den Wasserstoff wegnimmt. Zur Controle der Analyse wurde auch honigsteinsaures Ammoniak mit Kupferoxyd verbrannt, und dabei Kohlensäuregas und Stickgas im Verhältniſs $= 4 : 1$ erhalten, wodurch sowohl die Richtigkeit der Zusammensetzung, als das daraus berechnete Atomgewicht entscheidend erwiesen wird.

Organischer

Brandes **) hat die organische Substanz un-

*) Poggend. Annalen. XVIII. 161.

**) A. a. O. XIX. 93.

Stoff in Mineralwassern.

tersucht, die aus dem Badeschlamme vom Bade zu Tatenhausen erhalten wird, und ihren Ursprung vom Wasser hat, worin sie aufgelöst vorkommt, und woraus sie sich, wenn das Wasser zu Tag kommt, in Verbindung mit Eisenoxyd niederschlägt. Um sie rein darzustellen, übergieſst man den Schlamm mit schwachem Ammoniak, wodurch er aufquillt und sich als eine schlammige Masse von Sand und Unreinigkeiten trennen läſst. Diese löst man mit Hülfe von Wärme in kaustischem Kali oder Ammóniak auf, wodurch Eisenoxyd und Erden abgeschieden werden, filtrirt, und setzt Essigsäure hinzu, welche eine nicht unbedeutende Portion Moder niederschlägt. Die Lösung wird eingetrocknet und mit concentrirtem Alkohol behandelt, welcher das essigsaure Salz auflöst, mit Hinterlassung noch einer anderen organischen, darin unlöslichen Substanz, die durch ihren Gehalt an Stickstoff ausgezeichnet ist.

Diese Substanz ist mit dunkelbrauner Farbe in Wasser löslich und trocknet damit zu einer schwarzbraunen, pechartigen, im Bruche glänzenden Masse ein. Sie besitzt wenig oder keinen Geschmack, gibt bei der Destillation Ammoniak, hat aber wenig Neigung zur Fäulniſs. In Aether und wasserfreiem Alkohol ist sie unlöslich, etwas löslich in wasserhaltigem. Von concentrirten Säuren wird sie wenig verändert; sie löst sich nur unbedeutend mit geringer Färbung darin auf. Von Salpetersäure wird sie mit Aufbrausen zersetzt; die Auflösung ist rothgelb und setzt sehr wenig Bitterstoff ab. Mit Basen verbindet sie sich sehr begierig, und ihre wäſsrige Lösung bewirkt in den Auflösungen der alkalischen und eigentlichen Erden und der meisten Metallsalze braune Niederschläge. Mit Kupfersalzen ist der Niederschlag

Digitized by Google

blau, mit Nickelsalzen hellgrün. Auch von Galläpfelinfusion wird sie gefällt.

Pflanzen u. deren Analysen.

Die Rinde von Populus Tremula ist von Braconnot [1]) analysirt worden; die Rinde von Buxus sempervirens von Fauré [2]); die Wurzelrinde von Calotropis Mudarii von Brandes [3]); Cortex brasilianus verus und adstringens, desgleichen Cortex Barbatimao von Trommsdorff [4]). Die beiden erstgenannten Rindenarten von Nees v. Esenbeck, desgleichen Cortex Jurema [5]); Cortex Corroa von Trommsdorff [6]); China de Cusco von Guibourt [7]); Cortex u. Lignum Guajaci von Trommsdorff [8]); Rad. Caïnca von Brandes und Nees v. Esenbeck [9]); die Wurzel und Blätter von Cyclamen europaeum von Saladin [10]); die Wurzel von Oenanthe crocata von Cormerais und Pihan Dufillay [11]); Urtica urens und dioïca von Saladin [12]); Thymus Serpyllum von Herberger [13]); Hypericum perforatum von Buchner [14]); Blätter und Rinde von Olea europaea von Pallas [15]); die Blätter von Coriaria myrtiflora von Peschier [16]); Cytisus alpinus, Anagyris foetida und Coronilla varia von demselben und von Jacquemin [17]); verschiedene Agarici von Le Tellier [18]); die Saa-

---

1) Annal. de Ch. et de Ph. XLIV. 296. 2) Journal de Pharm. XVI. 435. 3) Archiv XXXI. 257. 4) Pharmaceut. Centralbl. 1831. p. 1. 5 u. 6. 5) A. a. O. 1830. p. 529—536. 6) A. a. O. 1831. p. 33. 7) Journal de Ch. med. VI. 353. 8) Brandes Archiv. XXXIII. 259. 9) A. a. O. XXXIV. 211. 228. 10) Journal de Chimie med. VI. 47. 11) A. a. O. p. 459. 12) A. a. O. p. 492. 13) Buchner's Repert. XXXIV. 22. 14) A. a. O. p. 218. 15) Pharmaceut. Centralblatt. 1830. p. 180. 16) A. a. O. p. 401. 17) Journal de Ch. med. VI. 65. 18) Journal de Pharm. XVI. 111.

Digitized by Google

menhülsen von Mimosa odorata von Ricord-Madianna [1]); das Waizenmehl von Henry d. Ä. [2]); Parmelia esculenta von Göbel [3]); Styrax de Bogotà von Bonastre [4]); der Saft von Asclepias gigantea von Ricord-Madianna [5]); der Saft von Rhamnus catharticus von Hubert [6]); die Cocusnuſs von Brandes [7]); die Feigen von Bley [8]).

---

1) Journal de Pharmacie. XVI. 569. 2) A. a. O. p. 535. 3) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. III. 394. 4) Journ. de Pharm. XVI. 89. 5) A. a. O. p. 102. 6) Journ. de Ch. med. VI. 193. 7) Dess. Archiv. XXXII. 129. 8) Pharmaceut. Centralblatt. 1830. p. 27.

Digitized by Google

Thierchemie.

David *) hat auf experimentalem Wege zu beweisen versucht, daſs die Wirkungen der Nerven auf electrischen Strömen beruhen. Der Versuch bestand darin, daſs er den Cruralnerven eines Seidenhaasen bloſs legte, ihn wohl reinigte, zwischen denselben und die übrigen Theile eine Glasscheibe legte und nun den Nerven vermittelst Platinnadeln in so weiter Entfernung von einander, als das Glas erlaubte, durchstach. Diese Nadeln hingen mit den beiden Enden eines sehr empfindlichen electromagnetischen Multiplicators zusammen, der in Ruhe blieb, als sie damit in Verbindung gesetzt wurden; dessen doppelte Nadel aber in Bewegung gerieth, sobald das Thier veranlaſst wurde, die Extremität zu bewegen, zu welcher der durchstochene Nerv ging. David nimmt an, daſs die Electricität lieber durch die besser leitende Substanz des Multiplicators, als durch das zwischen den Nadeln befindliche Nervenstück gegangen sei. — Person **) dagegen las am 28. Oct. 1830 in der französischen Akademie der Wissenschaften eine Beschreibung eines von ihm erfundenen Instrumentes zur Entdeckung schwacher und kurz dauernder electrischer Ströme vor, durch dessen Gebrauch er zu dem Resultat gelangt

Nervenkraft, ob sie in electr Strömen besteht.

*) Bulletin des Sciences naturelles. Oct. 1830. p. 14.

**) Annales de Sciences naturelles. Dec. 1830. Revue bibliographique. p. 113.

zu sein glaubt, daſs die Nervenkraft keineswegs in electrischen Strömen bestehen könne. — Vermuthlich beweist der Versuch des einen so wenig wie der des andern. David's Versuch verdiente indessen mit gröſserer Genauigkeit wiederholt zu werden, als er darauf verwandt zu haben scheint.

Färbung thier. Stoffe mit salpetersaurem Quecksilber.

Bei Versuchen mit thierischen Stoffen findet man sehr häufig, daſs die wäſsrigen Auflösungen derselben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul entweder nach einiger Zeit, oder bei gelindem Erwärmen sogleich, eine Art Purpurfarbe annehmen, ähnlich der, welche dasselbe Salz auf der Oberhaut hervorbringt. Lassaigne *) hat gezeigt, daſs diese Reaction nur unter der Bedingung entsteht, wenn das Quecksilbersalz die beiden Oxyde des Metalls enthält, und daſs sie mit sehr vielen, aber nicht mit allen thierischen Stoffen statt findet. Nur stickstoffhaltige zeigen dieselbe; namentlich, nach Lassaigne, Faserstoff, Eiweiſs, Gehirnmark, Leim, Käse, Horn, Nägel, Wolle und Seide, seröse, schleimige und faserige Häute, Knochen, Milch. Auch mit Pflanzeneiweiſs findet sie statt, und zufolge dessen auch mit dem Inneren von Mandeln und mit Mehl. Die Färbung zeigt sich nicht mit Harnstoff, Harnsäure, Allantoïssäure, Fleischextract, Cystin, Gallenzucker u. a.; desgleichen nicht mit vegetabilischen Salzbasen. Wahrscheinlich möchte eine nähere Bestimmung dieser Reaction mit der Zeit bei thierisch-chemischen Untersuchungen von Nutzen werden.

Zersetzung thier. Stoffe mit Alkali.

Nach der Angabe eines Ungenannten wird Wolle oder Seide, wenn sie mit Barytwasser gekocht werden, mit Hinterlassung einer flockigen, animalisirten (?) Substanz aufgelöst; wird alsdann die

*) Annal. de Ch. et de Ph. XLV. 435.

Baryterde mit Schwefelsäure niedergeschlagen, die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so nimmt dieser einen Stoff auf, der daraus krystallisirt erhalten werden kann und alle Eigenschaften von Braconnot's Leimzucker besitzt. Das übrige ist eine braune, syrupartige Substanz. Der Leimzucker wird vom Verfasser dieser Notiz Zoomel genannt. Das Merkwürdigste in dieser Notiz besteht übrigens darin, daſs sie zu bestätigen scheint, daſs in Fällen durch die vielen Alkalien die Bestandtheile organischer Körper auf gleiche Weise wie durch Säuren umgesetzt werden.

Silber im lebenden Thierkörper.

Wedemeyer *) lieſs eine epileptische Person 18 Monate lang salpetersaures Silberoxyd nehmen. Die Haut nahm allmählig eine bläuliche Farbe an, wie es nach dem lange anhaltenden Gebrauch dieses Mittels gewöhnlich zu geschehen pflegt. Die Epilepsie verschwand, allein nach einiger Zeit bekam der Kranke einen Zufall an der Leber, dazu Wassersucht und starb. Bei der Obduction fanden sich die Eingeweide, gleich der Haut, von Silber gebläut, und Brandes, der den Plexus choroideus und das Pancreas untersuchte, fand darin eine nicht unbedeutende Menge Silber.

Blut, dessen Farbstoff.

Lecanu **) hat über den Farbstoff des Blutes eine ganz interessante Arbeit mitgetheilt, worin, auſser vielem früher Bekannten, auch manche früher nicht beobachtete Umstände enthalten sind.

Er sucht zu beweisen, daſs das, was man allgemein Farbstoff nennt, und den er nach der von mir angegebenen Methode darstellt, eine chemische Verbindung einer eigenen gefärbten Materie, die er

*) Journal de Chim. med. VI. 179.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 1.

Globuline nennt, mit Eiweiſs sei; diese Verbindung nennt er *Hematosin* (aus dem Grunde, weil Chevreul den Farbstoff im Campeschenholz Hematin nennt). Er bemerkt dabei, daſs dieses Hematosin, bei gelinder Wärme aus seiner Auflösung eingetrocknet, mehrere Stunden lang einer Temperatur von + 100° ausgesetzt werden kann, ohne seine Löslichkeit in Wasser zu verlieren, und daſs es, mit Terpenthinöhl behandelt, seine Farbe verliert und gelb wird (wobei man jedoch alle näheren Angaben über die Art, wie der Versuch ausgeführt wurde, vermiſst); endlich daſs seine Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure durch kochenden Alkohol so zersetzt werde, daſs sich chlorwasserstoffsaures Globulin im Alkohol auflöse, und chlorwasserstoffsaures Eiweiſs farblos und ungelöst zurückbleibe. Aus der Alkohol-Lösung wird das Globulin durch in nur geringem Ueberschuſs zuzusetzenden Ammoniak gefällt und ist nun rein.

Für die Darstellung seines Globulins gibt er folgende Methode an, gegründet auf die Erfahrung, daſs der Farbstoff nicht von Bleiessig gefällt werde, welche Erfahrung sich jedoch bei meinen Versuchen nicht bestätigt hat. — Auf gewöhnliche Weise von geronnenem Faserstoff befreites Blut wird mit dem 4- bis 5fachen Volumen Wassers verdünnt und mit Bleiessig vermischt, wodurch das Eiweiſs gefällt werden, und der Farbstoff aufgelöst bleiben soll. (Hiermit verhält es sich jedoch so, daſs die Flüssigkeit zuletzt so reich an freier Essigsäure wird, daſs ein weiterer Niederschlag verhindert wird). Das überschüssig zugesetzte Bleisalz wird mit schwefelsaurem Natron niedergeschlagen, und die schön rothe Flüssigkeit, die nun eine Auflösung von Farbstoff und Eiweiſs in Essigsäure ist, abfiltrirt. Zur Aus-

Digitized by Google

fällung des Farbstoffs wird sie mit Salzsäure vermischt, der Niederschlag gut ausgewaschen, stark getrocknet und zu wiederholten Malen mit Alkohol gekocht. Beim Verdünsten dieser Lösung erhält man den auch in Wasser löslichen chlorwasserstoffsauren Farbstoff, ganz gleich dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen, aber natürlicherweise viel weniger eiweiſshaltig. Aus dieser Auflösung wird der Farbstoff durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen. Als einen Beweis, daſs er reiner als der ohne solche Umwege dargestellte sei, führt Lecanu an, daſs der aus Menschenblut 1,74 p. C. Eisenoxyd, und der aus Ochsenblut 1,4 p. C. gebe; begeht jedoch dabei den Fehler, den ganzen Gehalt an Asche für Eisenoxyd zu nehmen (presque uniquement formé de peroxide de fer). Allein dieſs ist dieselbe Menge Asche, die der Farbstoff gewöhnlich gibt, und sucht man nicht absichtlich die anderen Bestandtheile darin, so kann man sich allerdings leicht durch die rothe Farbe täuschen lassen. Wenigstens ist es gewiſs, daſs ich aus einem, nach Gmelin's Methode dargestellten Farbstoff, durch Auflösen in kochendem Alkohol und nachheriges Verbrennen, nicht bemerkenswerth mehr Eisenoxyd erhielt, als aus dem von mir früher analysirten.

In Verbindung mit dem, was schon früher über den Farbstoff des Bluts bekannt war, läſst sich aus Lecanu's Arbeit das Resultat entnehmen, daſs gleich wie der Farbstoff selbst in kochendem Alkohol löslich ist, wie L. Gmelin zuerst nachgewiesen hat, auch seine Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, und vielleicht auch die mit einer anderen Säure, in kochendheiſsem Alkohol löslich ist, und sich auf diese Weise von Eiweiſs, seinem fast steten Begleiter, reinigen läſst. Allein unmöglich

Digitized by Google

führen diese Versuche zur Annahme einer chemischen Verbindung zwischen einem färbenden Stoff und Eiweiſs, die eine Umkleidung der Blutkügelchen bilde, weshalb also der neue Nahme Globulin für die Wissenschaft überflüssig wird. Hinzuzufügen ist noch, daſs alle von Lecanu vom Globulin angegebenen Eigenschaften auch mit den gewöhnlichen Angaben über den Blut-Farbstoff übereinkommen, und daſs es seine ursprünglichen Charactere nicht so gut beibehalten hat, wie der mit Alkohol ohne Salzsäure gereinigte Farbstoff, dessen ich in meinem Lehrbuch der Chemie, Bd. IV. p. 47., erwähnte.

Blutflecken von Wanzen.

Chevallier *) hat auszumitteln gesucht, ob ein Unterschied bestehe zwischen Flecken von vergossenem Blut und Flecken von zerdrückten Wanzen, eine Frage, die bei gerichtlich-medicinischen Besichtigungen vorkommen könnte. Allein es zeigte sich, daſs keine bestimmte Verschiedenheit nachzuweisen sei, wenn nicht die, daſs Flecken von Wanzen nach längerer Zeit einen Stich ins Olivenfarbene bekamen, die von reinem Blut aber braun blieben.

Mangan im Blut.

Wurzer **) fand bei der Analyse der Asche von Blut-Farbstoff Manganoxyd darin, und zwar zu $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Eisenoxyds. Er löste die Asche in Salzsäure auf, neutralisirte mit Ammoniak und fällte, unter gelinder Erwärmung, mit bernsteinsaurem Ammoniak, wodurch phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd niederfielen. Die Auflösung wurde darauf mit kohlensaurem Natron vermischt, zur Trockne abgedampft, die Masse in Wasser gelöst, und der Niederschlag geglüht; nach der Behandlung mit Sal-

*) Journ. de Ch. med. VI. 526.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. I. 481.

peterſäure hinterlieſs er Manganoxyd. Zur quantitativen Bestimmung möchte wohl diese Methode nicht zuverlässig genau sein; allein sie reicht vorläufig hin, wenn sie die Gegenwart einer so groſsen Menge dieses Metalls constatirt. Fourcroy und Vauquelin wiesen Spuren davon in thierischen Stoffen nach.

Harnstoff, dessen Zusammensetzung.

Dumas *) sucht zu zeigen, daſs die richtige Ansicht von der Zusammensetzung des Harnstoffs die sei, wenn man ihn als eine Verbindung betrachte von 1 Atom Kohlenoxyd mit 1 At. einer bis jetzt unbekannten Verbindung zwischen Stickstoff und Wasserstoff, in welcher der Stickstoff mit $\frac{2}{3}$ so viel Wasserstoff wie im Ammoniak verbunden wäre, oder als eine Verbindung, die sich durch die Formel $NH^2 + \dot{C}$ ausdrücken lasse. Indem sie sich, unter Bildung von Kohlensäuregas, mit 1 At. Wasser zersetze, verwandele sich NH^2 in Ammoniak $= NH^3$, und es entstehe kohlensaures Ammoniak. Er glaubt diese Ansicht dadurch bestätigt zu finden, daſs durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Harnstoff Kohlensäure und schwefelsaures Ammoniak, und durch Erhitzen von kaustischem Kali mit Harnstoff kohlensaures Kali und Ammoniak entstehen. Hierdurch werde die Zusammensetzung des Harnstoffs analog mit der des Oxamids, welches er als $NH^2 + 2\dot{C}$ betrachtet, und welches auf analoge Weise durch Zersetzung von 1 Atom Wasser Oxalsäure und Ammoniak gibt. Eine solche Zusammenstellung ist gewiſs nicht ohne Interesse, insofern sie dem Gedächtniſs eine leicht faſsliche Form zum Behalten darbietet; allein Dumas scheint davon noch höhere Begriffe zu hegen, glaubt damit die wahre Zusammensetzung des Harnstoffs gefunden zu haben, sagt,

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 273.

Digitized by Google

daſs es **Wöhler** zwar geglückt sei zu zeigen, der Harnstoff könne aus Cyansäure, Ammoniak und Wasser zusammengesetzt werden, daſs er aber in Betreff des Zustandes, in dem sich die Elemente nach vor sich gegangener Vereinigung befinden, uns in gänzlicher Ungewiſsheit gelassen habe, daſs aber die von ihm (**Dumas**) gegebenen Resultate hinreichend genau (assez nets) seien, unsere Vorstellung von der Zusammensetzung des Harnstoffs zu fixiren, und verspricht bald zu zeigen, daſs es noch andere, diesen analoge Typen gäbe, um welche sich alle organischen Körper ordnen würden. Gewiſs wird die Wissenschaft diesem geschickten Chemiker groſsen Dank schuldig werden, wenn er Wort hält. Vorläufig würde uns schon sehr damit gedient sein, mit Sicherheit zu wissen, ob es ein gegründeter Unterschied ist, z. B. das schwefelsaure Kupferoxyd als $\dot{Cu}\dddot{S}$ oder als $Cu\ddddot{S}$ zu betrachten. Der electronegative Bestandtheil in der letzteren Verbindung existirt so wenig für sich, wie NH^2; wird aber Eisen zum Salz gesetzt, so scheidet sich Kupfer aus, wie Jedermann weiſs, gleichwie Kali Kupferoxyd ausscheidet. Um zu bestimmen, wie in einem zusammengesetzten Körper die einfachen Atome geordnet sind, muſs man offenbar etwas mehr wissen, als die Substanzen, die bei ihrer Zersetzung hervorgebracht werden, was sich schon aus der relativen Atomenzahl a priori berechnen läſst. In dem hier angeführten Fall z. B. kann man den Harnstoff als aus $\dot{N} + CH^2$, die beide existiren, zusammengesetzt betrachten. Es ist leicht einzusehen, daſs eine Säure, die sich mit Ammoniak zu verbinden strebt, oder ein Alkali, das sich mit Kohlensäure verbinden will, den Harnstoff auch so zersetzen müsse, und es ist klar,

Digitized by Google

klar, daſs das Oxamid mit $\ddot{N} + CH^2$ repräsentirt werden könne, mit ähnlicher Voraussetzung in Betreff seiner Zersetzung. Uebrigens verweise ich auf das, was über denselben Gegenstand Liebig und Wöhler p. 87. geäuſsert haben.

Harnsäure.

Göbel*) hat die Harnsäure analysirt und sie zusammengesetzt gefunden aus:

		Atome.
Kohlenstoff	36,565	9
Wasserstoff	2,393	6
Stickstoff	28,279	6
Sauerstoff	32,513	6.

100 Th. harnsaures Bleioxyd fand er zusammengesetzt aus 57,224 Harnsäure und 42,776 Bleioxyd, was eine Sättigungscapacität dieser Säure zu 5,349 oder $\frac{1}{6}$ ihres Sauerstoffgehalts gibt. Göbel nimmt an, das Atom oder die Verhältniſszahl der Säure sei eigentlich die Summe von $C^6H^4N^4O^4$, und das Obige nennt er das stöchiometrische Verhältniſs der Säure. Man sieht eigentlich keinen Grund zu dem letzteren oder dem stöchiometrischen Verhältniſs.

Eine andere annalytische Untersuchung dieser Säure ist, unter der Leitung von Liebig, von Kodweiſs **) angestellt worden, und scheint ein weit zuverlässigeres Resultat als die vorhergehende geliefert zu haben. Kodweiſs benutzte dabei Liebig's Apparat zur Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen. Er fand:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,79	10	40,020
Wasserstoff	2,00	6	1,908

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. I. 475.

**) Poggendorff's Annal. XIX. 1.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Stickstoff	37,40	8	37,076
Sauerstoff	20,81	4	20,996.

Als eine Mittelzahl von 7 nahe übereinstimmenden Analysen der harnsauren Salze von Kali, Natron und Baryt, fand er die Sättigungscapacität der Säure = 5,298 oder $\frac{1}{4}$ von ihrem Sauerstoffgehalt.

Cyanursaurer Harnstoff.

Kodweiſs fand auſserdem, daſs das bei der trocknen Destillation der Harnsäure erhaltene Sublimat, welches nach Wöhler's Entdeckung aus Cyanursäure und Harnstoff besteht, nicht ein bloſses Gemenge, sondern eine wirkliche chemische Verbindung von Cyanursäure mit Harnstoff ist, analog denen mit Salpetersäure und Oxalsäure, und daſs es sich direct darstellen läſst, wenn man Cyanursäure mit einer concentrirten Harnstoff-Lösung kocht, woraus beim Erkalten die Verbindung in feinen Nadeln anschieſst. Sie ist in Alkohol leicht löslich, und wird von Salpetersäure in salpetersauren Harnstoff und in Cyanursäure zersetzt, welche letztere sich beim Verdünnen niederschlägt.

Mit trocknem Chlorgas gibt die Harnsäure, unter anderen Producten, festes Chlorcyan; mit Chlorwasser, in unzureichender Menge um die Harnsäure auflösen zu können, erhält man ein rothes Gemische, welches Ammoniak, Oxalsäure und einen gelatinösen Körper enthält.

Purpursäure.

Kodweiſs hat auch die Zusammensetzung der Purpursäure zu bestimmen gesucht, dabei aber Resultate erhalten, die zeigen, daſs dieser Gegenstand als noch nicht vollkommen erschöpft zu betrachten sei. Er analysirte und verbrannte sowohl purpursauren Baryt als purpursaures Ammoniak, und fand, daſs die Purpursäure in beiden nicht gleich zusammengesetzt war, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Digitized by Google

	Säure des Ammoniaksalzes.	Des Barytsalzes.
Kohlenstoff	39,02	36,58
Wasserstoff	2,70	2,22
Stickstoff	36,37	28,45
Sauerstoff	21,91	32,75.

Dem zufolge muſs das Ammoniaksalz noch etwas enthalten haben, was im Barytsalz fehlte. Das analytische Resultat vom letzteren hält Kodweiſs für das richtigere, und dieſs stimmt sehr nahe mit der Formel $C^{18}N^{12}H^{12}O^{12}$ überein. Durch Analysen vom purpursauren Baryt fand er die Sättigungscapacität der Säure = 2,53, was $\frac{1}{12}$ ihres Sauerstoffgehalts ist.

Erythrische Säure.

Ferner fand er, daſs sich Salpetersäure mit Purpursäure zu einer Doppelsäure verbinde, die, unvollständig mit Ammoniak gesättigt, die Charactere von Brugnatelli's erythrischer Säure hat. Man erhält sie, wenn man Purpursäure in verdünnter Salpetersäure auflöst, und diese Auflösung bei ganz gelinder Wärme abdampft, wobei die Doppelsäure in kleinen rhomboëdrischen Krystallen von saurem und zusammenziehendem Geschmack anschieſst. In der Luft werden sie roth und verwittern; sättigt man die Säure mit Ammoniak und läſst freiwillig verdunsten, so setzen sich daraus gelbe Flocken ab, die Brugnatelli's Säure zu sein scheinen und aus Ammoniak, Purpursäure und Salpetersäure bestehen.

Vauquelin's oxydirte Harnsäure.

Wird dagegen Harnsäure mit einem Ueberschuſs von Salpetersäure behandelt, so entsteht eine Verbindung von Purpursäure mit Oxalsäure, die aus einer gelben, syrupartigen, beim Erwärmen roth werdenden Flüssigkeit in farblosen Rhomboëdern anschieſst. Diese Verbindung läſst sich nicht durch directe Verbindung von Oxalsäure mit Purpursäure hervorbringen, da letztere von ersterer nicht aufgelöst wird;

löst man aber Purpursäure zuerst in Salpetersäure auf und setzt dann Oxalsäure hinzu, so krystallisirt nach einiger Zeit die oxalsaure Purpursäure heraus. Von Basen wird diese Doppelsäure in oxalsaures und purpursaures Salz zerlegt.

Auſserdem hat Kodweiſs gefunden, daſs bei jeder Zersetzung von Harnsäure mit Salpetersäure zugleich Harnstoff entsteht, der nach der Sättigung der Säure mit Bleioxyd und Concentration der Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke mit Alkohol ausgezogen werden kann.

Speichel. Hünefeld *) hat einige Versuche über den Speichelstoff, den er Ptyalin nennt, angestellt, die den von mir angegebenen, und von einigen Chemikern geleugneten Umstand bestätigen, daſs der Speichelstoff nicht von Sublimat, salpetersaurem Silberoxyd oder Gerbstoff gefällt wird. Das Silbersalz nahm dadurch eine, schnell dunkler werdende Rosenfarbe an.

Kühn **) wirft mehrere Zweifel in Betreff des Schwefelcyan-Gehalts des Speichels auf; die mit Eisensalzen entstehende Reaction schreibt er der Gegenwart eines essigsauren Salzes zu, und in der mit Königswasser zersetzten Schwefelcyanwasserstoffsäure, wie er sie vorschriftsmäſsig aus dem Speichel auszuziehen suchte, konnte er mit Barytsalzen keine deutliche Reaction hervorbringen. Ure ***) dagegen hält den Umstand, daſs Schwefelcyan im Speichel enthalten sei, durch seine Versuche für ganz auſser Zweifel gesetzt.

---

*) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. III. 139.

**) A. a. O. II. 378.

***) Journal of Science, Litt. and Arts. N. S. VII. 60.

Digitized by Google

Braconnot *) hat über die Milch und die Natur des Käses eine Arbeit mitgetheilt, worin manches sehr Bemerkenswerthe enthalten ist, wiewohl viele seiner Angaben schon früher auſserhalb Frankreich bekannt waren. Nach ihm kann gewöhnlicher Käse auf folgende Weise in den löslichen Zustand versetzt werden: Frischer Käse wird, um alle darin enthaltenen fremden Materien auszuziehen, mit Wasser gekocht, und die gekochte, sehr zusammengeschrumpfte Masse mit kochendem Wasser gut ausgewaschen. Zu 500 Th. dieses ausgepreſsten und zerschnittenen Käses werden 12 Th. zweifach kohlensauren Kali's und eine hinreichende Menge Wassers gesetzt, und so lange gekocht, bis die Auflösung vor sich gegangen ist. Unter Entwickelung von Kohlensäuregas erhält man eine schleimige Flüssigkeit, die das Lackmuspapier deutllich röthet; diese Auflösung dampft man, unter beständigem Umrühren, im Wasserbade ab, bis sie zu einer zähen Masse geworden ist, die sich in Fäden ziehen, in Gestalt einer Haut auf ein Haarsieb ausspannen und wie Leim trocknen läſst. Braconnot ist nicht der Meinung, daſs in dieser Masse eine Verbindung von Alkali mit den beim Käsemachen dem Käse aus der Milch folgenden Säuren enthalten sei, sondern er hält sie für ein surcaseate de potasse, und den Käse für eine Säure, wie wir noch weiter unten sehen werden. Diese Masse läſst sich beliebig lange unverändert aufbewahren, ist, wie der Käse vor dieser Behandlung, eſsbar, ist aber nun in Wasser auflöslich, läſst sich mit Gewürz und Zucker versetzen, und könnte so ein vortreffliches Nahrungsmittel im Felde und auf Seereisen abgeben. Sie Milch.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 337.

leimt sehr stark und haftet an Glas und Porzellan so stark, daſs, wenn sie darin eingetrocknet wird und man sie daraus loszubrechen versucht, sie von der Oberfläche Stücke von Porzellan oder Glas mitreiſst.

Eine Anwendung derselben, als Leimungsmittels, die besonders Chemiker interessiren muſs, ist folgende: Ihre Auflösung wird auf Papier gestrichen und getrocknet, und aus diesem Papier alsdann Etiquetten zu Flaschen und Gefäſsen geschnitten. Nachdem diese auf der reinen Seite beschrieben sind, befeuchtet man die andere gelinde, die sich nun sogleich aufkleben läſst. Gewiſs ist dieſs die bequemste Etiquettirungsart, die man sich wünschen kann. Auſserdem läſst sich diese Masse in sehr vielen Fällen gebrauchen, wo man sonst Hausenblase anwendet. Sie eignet sich vortheilhaft zur Klärung von Flüssigkeiten, z. B. Zuckerauflösung, Weinen u. dergl.; ihre Auflösung läſst sich mit der zu klärenden Flüssigkeit vermischen, und setzt man alsdann ganz wenig Gyps in Pulverform hinzu und erwärmt gelinde, so gesteht die ganze Masse, und das Coagulum zieht sich bald zusammen und läſst die Flüssigkeit vollkommen klar. Zur Darstellung des reinen Käsestoffs aus dieser Masse gibt Braconnot folgende Vorschrift: Man löse sie in Wasser auf, läſst sie vollkommen sich klären, damit ein Antheil darin enthaltener Butter obenauf schwimme, läſst dann die geklärte Flüssigkeit ab und schlägt sie mit ein wenig Schwefelsäure nieder. Das Coagulum wird nun gewaschen, mit Wasser und der geringsten Menge kohlensauren Kali's, die zu seiner Auflösung erforderlich ist, oder selbst noch etwas weniger davon, versetzt, und erhitzt. Noch warm wird die unklare Lösung mit dem gleichen Volumen Al-

Digitized by Google

kohol *) vermischt; dabei darf sie nicht sogleich gerinnen, sondern es muſs dieſs erst im Verlaufe von 24 Stunden geschehen. Indem man alsdann die Masse auf ein leinenes Tuch bringt, flieſst die Auflösung des Käsestoffs in dem spiritushaltigen Wasser ab und läſst auf dem Tuche Butter, Fett mit etwas Käsestoff und schwefelsaures Kali zurück. Nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit bleibt eine durchsichtige, Lackmus röthende Masse zurück, die Braconnot für den reinen Käsestoff hält, der nach seiner Meinung eine Säure ist. Es ist jedoch ziemlich klar, daſs es die lösliche Verbindung von Käsestoff mit Schwefelsäure ist, welche die saure Reaction verursacht. Sie enthält auch etwas Alkali, welches nach der vollständigen Verbrennung der Masse zurückbleibt. Die Beschreibung, die Braconnot von den Eigenschaften des nach seiner Methode gereinigten Käsestoffs gibt, stimmt gänzlich mit der überein, die ich in meinem Lehrb. d. Ch. Th. III. davon gegeben habe, und die ihm unbekannt gewesen zu sein scheint. Das Einzige habe ich aus seinen Angaben hinzuzufügen, daſs solche Erdsalze, welche die Auflösung nicht sogleich coaguliren, wie z. B. essigsaure Kalkerde und schwefelsaure Talkerde sie augenblicklich gerinnen machen, wenn man sie gelinde erwärmt. Auch von arabischem Gummi gerinnt sie, welchen Umstand Braconnot der Gegenwart von Erdsalzen im Gummi zuschreibt. Mit ein wenig Zucker löst sich der Käsestoff in Wasser leicht auf, aber von einem starken Zusatz von Zucker wird er in Klumpen und Häuten abgeschieden.

Folgende von Braconnot vorgeschlagene, zu

*) Der Grad der Stärke ist nicht angegeben.

Digitized by Google

einer längeren Aufbewahrung bestimmte Präparate von Milch möchten Aufmerksamkeit verdienen. Zwei Quart Milch werden bis zu + 45° erwärmt, und alsdann mit ganz wenig Salzsäure vermischt, so daſs eine gleichförmige Gerinnung entsteht; das Coagulum wird durch Pressen von den Molken befreit und gewaschen, von welchen letzteren B. äuſsert, daſs sie einen Extractivstoff enthalten, der zu den guten Eigenschaften der Milch keineswegs etwas beitrage. Das Coagulum ist nun im Ganzen dasselbe, wie das durch Gerinnen mit Laab dargestellte, mit dem Unterschiede, daſs darin der Käsestoff mit Salzsäure verbunden ist. Durch Zusatz von 5 Grammen gepulverten kohlensauren Natrons (in Krystallen gewogen) zu dem ausgewaschenen noch feuchten Coagulum löst sich dasselbe bei gelindem Erwärmen zu einer Art dicken Rahmes auf. Derselbe soll sich durch Zusatz von Zucker und Gewürzen zur Bereitung vortrefflicher Gerichte eignen; seine vorzüglichste Anwendung bestehe aber darin, daſs man ihn, nachdem man ihn durch Zusatz von Zukker in einen Syrup verwandelt habe, zum Gebrauche auf Reisen und in Fällen, wo keine frische Milch oder Rahm zu haben wäre, unverändert aufbewahren könne. Von 2 Quart Milch erhält man auf diese Weise $\frac{3}{8}$ Quart künstlichen Rahm, dessen Volumen durch Zusatz eines gleichen Gewichts Zukker fast verdoppelt wird.

Braconnot's Ansicht, daſs der Käsestoff eine Säure sei, ist von Guibourt *) bestritten worden, der zu dem andern Extrem übergeht, denselben als eine Basis zu betrachten, und als Stütze dieser Ansicht führt er an, daſs, wenn Milch in starkem Al-

---

*) Journal de Ch. med. VI. 559.

kohol coagulirt, das Coagulum mit Alkohol gewaschen und dann mit Wasser vermischt wird, dieses Gemische auf geröthete Lackmustinctur stark alkalisch reagire. Den emulsiven Theil der Milch betrachtet er zusammengesetzt aus Butterfett, als Säure, und aus Käsestoff, als Base. Diese Ansicht möchte jedoch nicht im Ernste zu vertheidigen sein. — Braconnot *), auf der andern Seite, indem er seine Ansicht zu vertheidigen sucht, behauptet, Lackmustinctur sei, wenn Alkohol hinzukomme, dadurch ein weniger sicheres Reagens, daſs sie eher blau werde, fügt aber noch einen Versuch hinzu, woraus er schlieſst, daſs der Käsestoff doch am wahrscheinlichsten weder sauer noch alkalisch sei; wogegen Guibourt **) bestimmt erklärt, daſs, wenn in Lackmuspapier alles darin enthaltene Alkali mit einer Säure gesättigt werde, so daſs die Flüssigkeit weder roth noch blau, sondern violett sei, und der vermittelst Alkohol aus Milch gefällte und mit Spiritus gut ausgewaschene Käsestoff der Tinctur zugefügt werde, sie sich entschieden blau färbe. — Dieſs scheint mit dem Umstande zusammenzuhängen, daſs der Käse, so wie er in der Milch aufgelöst vorkommt, wirklich mit einer nicht unbedeutenden Menge Kalkerde verbunden zu sein scheint. (Siehe mein Lehrbuch d. Chemie Th. IV. p. 566. u. 568.)

Eine in der Auvergne und Cantal in Frankreich gebräuchliche Verfälschung des Käses mit Stärke oder Mehl wurde zufälligerweise dadurch entdeckt, daſs ein angeschnittenes, groſses Stück Käse in eine Kiste verpackt worden war, worin sich auch eine Stärke im Käse.

---

*) Journal de Chimie medic. VI. 612.

**) A. a. O. p. 616.

schlecht verschlossene Flasche voll Jod befand *). Der Käse hatte dadurch auf der Oberfläche blaue Flecken bekommen, welche die ungleichförmige Vertheilung der Stärke darin verriethen. Stärkefreier Käse wird nicht von Jod gebläut.

Nervenhaut des Auges.

Bei einer Analyse der Retina und des Marks im Sehnerven fand Lassaigne **) dieselben Bestandtheile, welche das Gehirnmark characterisiren, nur war im Mark der Sehnerven 0,7036 weniger Wasser und 0,2207 mehr Eiweiſs enthalten. Die Retina enthielt, gleich dem Hirnmark, 0,929 Wasser und 0,625 Eiweiſs. Im Sehnerven waren 0,044 Fett enthalten, welches nicht verseifbar war und Phosphor enthielt; während dagegen in der Retina nur 0,0085 Fett enthalten waren, wovon nur ein Theil phosphorhaltig, das übrige verseifbar war.

Fleischextract.

Collard de Martigny ***) theilt eine Beobachtung über das Fleischextract mit, das Osmazom, wie man es in Frankreich zu nennen pflegt, wo man diese gemengte Masse für eine einfache Substanz hält. Vermischt man eine concentrirte Auflösung von Fleischextract mit Jodtinctur, so entsteht ein starker gelber Niederschlag. Dieser Niederschlag ist in Wasser löslich, wird aber von Ammoniak in ein weiſses, in Wasser unlösliches, in Schwefelsäure auflösliches Pulver verwandelt. Eiweiſs wird zwar auch von Jodtinctur gefällt, der Niederschlag ist aber in Wasser unlöslich, und löslich in Ammoniak. Ich muſs bemerken, daſs diese Versuche mit Fleischextract angestellt sind, welches nicht vorher mit Alkohol behandelt war, so daſs sich nicht entscheiden

*) Journal de Ch. med. VI. 310.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 215.

***) Journal de Ch. med. VI. 720.

läſst, ob die durch Jod gefällte Substanz dem Alkohol-Extract oder dem Wasser-Extract des Fleisches angehört.

Excremente vom Rindvieh.

Morin *) hat eine recht gute Untersuchung über die Excremente vom Rindvieh angestellt. Sie wurden in friſchem Zustand angewendet. Wasser zog die darin auflöslichen Stoffe aus, und lieſs ungefähr $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts ungelöst. Beim Verdunsten hinterlieſs die Flüssigkeit einen extractartigen Rückstand; zuerst mit Aether behandelt, färbte sich dieser grün und hinterlieſs nach dem Verdunsten eine grüne, harzartige Substanz; nachher mit Alkohol behandelt, nahm dieser eine gelbbraune Substanz auf, von süſslich bitterem Geschmack, fällbar durch Säuren und Metallsalze, so wie auch durch Galläpfelinfusion. Morin hält sie für Gallenzucker, allein ihre Fällbarkeit durch Säuren zeigt, daſs sie Gallenstoff (d. h. die Verbindung von Gallenharz und Gallenzucker) war. Bei Behandlung des in Alkohol unlöslichen Rückstandes mit Wasser löste sich eine braune, extractförmige Substanz auf, die in ihren Eigenschaften mit der entsprechenden Materie aus dem Menschenkoth übereinzustimmen scheint. Sie fällte essigsaures Blei mit gelber, und schwefelsaures Eisen (oxydul?) mit graulicher Farbe. Galläpfelinfusion schied daraus braune Flocken ab. Auch wurde sie von Alaun und von schwefelsaurem Kupfer gefällt. Morin nannte sie Bubulin, und hielt sie für diejenige Substanz, welche hauptsächlich die Rindvieh-Excremente zum Beitzen von Zeugen beim Färben anwendbar mache. Es mag dieſs nun diese Substanz, oder die in den Excrementen enthaltene, noch gröſsere Menge von löslicher Galle sein, welche die

*) Journal de Ch. med. VI. 545.

Digitized by Google

von den Färbern gesuchten Wirkungen hervorbringt, so ist es doch auf keinen Fall richtig, jener Substanz einen Nahmen zu geben, der ausschlieſslich nur auf die Rindvieh-Excremente deutet, da sie ein Bestandtheil der Excremente vieler Thierarten zu sein scheint.

Was aus dem Wasserextract der Excremente nicht von Wasser aufgenommen wurde, verhielt sich wie geronnenes Eiweiſs.

Der mit Wasser ausgezogene Theil der Excremente wurde getrocknet, mit Alkohol behandelt und die Lösung abgedampft. Der Rückstand wurde mit Aether übergossen, der daraus dieselbe grüne, harzartige Substanz wie aus dem Wasserextract aufnahm; darauf blieb eine gelbbraune, nach Galle riechende Substanz zurück.

Das grüne Harz war ein Gemenge von fetten Säuren mit grünem Harz, und gab bei der Behandlung mit Säuren den sauren, Essigsäure ähnlichen Geruch, den auch Thaer und Einhof bei ihrer Analyse des in Wasser unlöslichen Theils der Rindvieh-Excremente wahrnahmen; allein Morin zeigte, daſs dieſs Buttersäure oder eine damit verwandte Säure sei. Als diese grüne Substanz, die übrigens Lackmuspapier röthete, ohne daſs diese Eigenschaft durch Waschen mit Wasser zu vernichten war, mit kaustischem Kali behandelt wurde, blieb der grüne Farbstoff ungelöst zurück, indem sich das Fett auflöste und verseifte; und als diese Masse, nach Chevreul's Methode, mit Weinsäure destillirt, und die fixen fetten Säuren ferner von einander geschieden wurden, wurde als Destillationsproduct Buttersäure, und aus den fetten Säuren Margarinsäure und Oelsäure erhalten. Die grüne, in der Kalilauge unlösliche Substanz, die dem Aeuſseren nach entweder der Farbstoff der Galle oder der grüne Farbstoff des

Digitized by Google

Grases sein muſste, konnte gleichwohl nicht ersterer sein, da er in Aether löslich, und in kaustischem Kali unlöslich war, was gerade das umgekehrte Verhalten ist von dem, welches der Gallenfarbstoff zeigt. Ferner ist sie in Alkohol löslich und hat einen sehr bitteren und scharfen Geschmack. Mit Baryterde gibt sie eine in Alkohol lösliche Verbindung. Von dem grünen Farbstoff des Grases unterscheidet sie sich sowohl durch ihre Unlöslichkeit in Alkali, als dadurch, daſs ihre Farbe nicht vom Alkali zerstört wird. Daſs diese grüne Substanz, selbst nach der Behandlung mit kaustischem Kali, noch Lackmuspapier röthe, wie Morin angibt, mag wohl nur auf einem Redactionsfehler beruhen.

Die nach der Behandlung mit Aether vom Alkoholextract zurückbleibende Substanz besaſs alle Charactere, welche dem von L. Gmelin beschriebenen Gallenharz zukommen, womit aber Morin unbekannt gewesen zu sein scheint.

Was nach der Behandlung mit Alkohol von den Rindvieh-Excrementen übrig blieb, hatte ganz das Ansehen der Pflanzenfaser. Zusammengestellt waren die Resultate dieser Analyse folgende:

Wasser	70,00
Pflanzenfaser	24,08
Grüne harzartige Substanz . . .	1,52
Galle (Morin's principe sucré du picromel)	0,60
In Wasser löslicher Extractivstoff (Bubuline)	1,60
Eiweiſs	0,40
Gallenharz	1,80
	100,00.

Im Uebrigen fand er, daſs 100 Th. frischer Excremente, getrocknet und zu Asche gebrannt, da-

Digitized by Google

von 2 p. C. gaben, die nach seiner Angabe aus schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, Chlorcalcium, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd bestanden. Die Angabe, daſs zugleich schwefelsaures Kali und Chlorcalcium darin enthalten gewesen sei, zeigt, daſs eine eigentliche Untersuchung damit nicht vorgenommen sein kann, und daſs nicht einmal die summarische Angabe wohl überdacht worden ist.

Oel von Gadus Morrhua u. a.

Marder *) hat den sogenannten Leberthran, Oleum jecoris aselli, der aus der Leber mehrerer Gadusarten gewonnen wird, untersucht. Er ist theils gelb, theils braun. Als allgemeines Resultat geht aus dieser Untersuchung hervor, daſs dieses Oel beim Kochen mit Wasser diesem eine, durch Galläpfelinfusion fällbare, thierische Substanz und eine harzähnliche, in weniger Wasser unlösliche Materie mittheile, die jedoch beide zusammen in dem gelben Thran nur $\frac{1}{3}$ p. C., und in dem braunen $\frac{4}{5}$ p. C. ausmachen. Bei der Verseifung des Fettes entstand hauptsächlich Oelsäure und nur wenig Margarinsäure, vom gelben $12\frac{1}{2}$, und vom braunen nur $5\frac{1}{2}$ p. C. Als nach Abscheidung der Verseifungs-Producte die Oelsäure in Alkohol gelöst und Wasser zugesetzt wurde (ohne Angabe der Mengen), schied sich ein gefärbtes Fett ab, während der gröſste Theil der Oelsäure noch in der mit Wasser vermischten spirituösen Flüssigkeit zurückblieb. Dieses, von anhängender Oelsäure befreite Fett (aus gelbem Thran, ohne Angabe der Scheidungsmethode) war in Alkohol, Aether, Fetten und flüchtigen Oelen mit gelber Farbe löslich, und wurde von Chlor farblos. Dieses nennt er den Farbstoff des Oels, ohne aber

---

*) Brandes Archiv. XXXII. 90.

ein Näheres von seinen Eigenschaften anzugeben, ob es z. B. nicht ein verseifbares, dem Aethal analoges Fett, oder ein phosphorhaltiges Fett und analog sei mit dem phosphorhaltigen Fett aus der Leber der Säugethiere etc.. Vom gelben Thran betrug seine Menge 7,15, und vom braunen 17 p. C. Das letztere war dunkelroth, wachsartig und wurde von Chlor gelb. Die nähere Untersuchung dieses gefärbten Fettes würde den interessantesten Theil der Arbeit ausgemacht haben. — Uebrigens fand er auch unter den Verseifungsproducten eine geringe Menge Phocensäure.

Eieröl.

Mialhe und Walmé *) geben als vortheilhaft folgende Methode zur Darstellung des Eieröls an: 4 Gewichtstheile frischen Eigelbs werden mit 10 Th. Wassers zu einer Milch angerührt und in einer wohlverschlossenen Flasche mit 3 Th. Aether öfters geschüttelt. Nach einiger Ruhe wird das Gemenge gelinde erwärmt, damit es sich gehörig scheide, alsdann wieder abgekühlt, der Aether abgenommen und von dem Eieröl abdestillirt, welches nun ein wenig Aether und Eiweiſs enthält, und darum in kochendem Alkohol aufgelöst und kochendheiſs filtrirt wird. Beim Erkalten schlägt sich das Oel nieder, und im Alkohol bleiben Aether und Eiweiſs. Diese letztere Angabe kann jedoch nicht richtig sein, denn wiewohl kochender Alkohol wirklich etwas Eiweiſsnatron auflöst, so konnte dieses doch nicht in der Aetherlösung enthalten sein, und würde, wenn es darin enthalten gewesen wäre, sich gröſstentheils mit dem Oel abscheiden. Dagegen muſs im Alkohol viel Oel zurückbleiben, welches wohl noch mit Vortheil daraus zu gewinnen wäre. Das so erhaltene

---

*) Journal de Pharmacie. XVI. 128.

Digitized by Google

Eieröl hat eine goldgelbe, ins Rothe ziehende Farbe, verschieden von dem, welches durch Rösten erhalten wird; auch erhalte man auf diese Weise doppelt so viel Oel, wie durch das Rösten.

Bei Prüfung dieser Methode fand Schweinsberg *), daſs man nach derselben etwas weniger Oel als durch das Rösten erhalte, im Uebrigen jedoch von völlig gleicher Beschaffenheit, wie das durch Rösten bereitete. Der erstere Umstand, daſs man etwas weniger erhalte, ist sehr wahrscheinlich, der letztere dagegen, daſs das Oel von gleicher Beschaffenheit, folglich gleich gefärbt sei, ist nicht richtig, wie man schon bei Vergleichung der Farbe des Eigelbes mit der Farbe des durch Rösten bereiteten Eieröls leicht einsehen kann.

Luft in Hühnereiern.

Dulk **) hat die in den Hühnereiern eingeschlossene Luft untersucht, die gewöhnlich etwas mehr Sauerstoffgas als die atmosphärische enthält. Bischof hatte 23,5 p. C. Sauerstoffgas darin gefunden. Dulk fand $25\frac{1}{4}$ bis $26\frac{3}{4}$; beim Bebrüten aber nahm der Sauerstoffgehalt bis auf 17,9 p. C. ab, und es fanden sich dafür 6 p. C. Kohlensäuregas.

Blutigel-Coccons.

Bei Untersuchung der Coccons oder Umgebungen, worin die jungen Blutigel eingeschlossen sind, fand Bergemann ***), daſs sie aus derselben Masse wie die Seeschwämme, Federn, Wolle, Haare u. dergl., bestehen. Sie werden von Säuren und Alkalien, nicht von Wasser und Alkohol aufgelöst. Inzwischen ist zu erinnern, daſs Federn, Wolle und Haare nicht ohne Zersetzung in Säuren löslich sind.

Las-

---

*) Geiger's Mag. Oct. 1830. p. 86.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, I. 363.

***) Poggend. Annalen. XIX.

Digitized by Google

Krankheits-producte. Diabetischer Pferde-Harn.

Lassaigne *) führt an, daſs zu Paris im Laufe des Jahrs 1830 unter den Pferden eine Krankheit geherrscht habe, die mit dem Diabetes insipidus beim Menschen groſse Aehnlichkeit gehabt hätte. Die Pferde lieſsen in der Stunde gegen 4 Qrt. Harn, und dieser war strohgelb, von 1,007 spec. Gew., ohne Reaction auf Lackmus, und wurde mit Salpetersäure nach einiger Zeit rosenroth. Er enthielt 98 p. C. Wasser, worin aufgelöst war $\frac{1}{2}$ p. C. Harnstoff, harnbenzoësaures und milchsaures Kali und milchsaurer Kalk, Kochsalz und etwas freie Milchsäure, und $\frac{1}{2}$ p. C. Schleim und Gyps.

Flüssigkeit in einer Kysta.

Bei der Analyse der Flüssigkeit aus einer Kysta fand Gueranger **) einen in Alkohol löslichen blauen Farbstoff darin, über dessen Natur er übrigens in völliger Ungewiſsheit läſst.

Hydropische Flüssigkeit.

Bergemann ***) hat eine hydropische Flüssigkeit untersucht, merkwürdig wegen eines so groſsen Eiweiſsgehalts, daſs sie beim Erhitzen gestand. Sie enthielt 98,33 Wasser, 0,20 Eiweiſs, 0,16 kohlensaures Natron, 0,89 Kochsalz, 0,05 kohlensaures Natron, 0,12 schleimige Materie. Auch hat er eine Fettgeschwulst untersucht †), die, auſser Fett, in Wasser lösliches Eiweiſs, aber kein Fleischextract enthielt.

Harnsteine.

Derselbe hat ferner menschliche Harnsteine untersucht, die als Hauptbestandtheil kohlensauren Kalk enthielten. Diese Art von Harnconcrement ist bei Menschen sehr selten.

---

*) Journal de Ch. med. VI. 422.

**) A. a. O. p. 134.

***) Poggend. Annalen. XIX. 558.

†) A. a. O. p. 557.

Guerang er *) untersuchte Gries aus Menschenharn. Er bildete kleine, weiſse, halb durchsichtige und leicht zerdrückbare Körner, die aus Kieselerde bestanden und mit kleinen, rothen Körnern von Harnsäure mechanisch gemengt waren. Auch in einem pulverförmigen, weiſsen, mit dem Harn ausgeleerten Sediment, welches hauptsächlich aus phosphorsaurem Ammoniakkalk bestand, fand er kleine Körner, die hauptsächlich aus Kieselerde bestanden.

Venables **) hat einen Harnstein von Cystin untersucht, der sich bei einer Frau aus der arbeitenden Klasse gebildet hatte. Ihr Harn war unklar, grünlich und von eigenem Geruch. Die den Harn unklar machende Substanz war fein vertheiltes Cystin und Schleim, und sank sehr schwer. Der Harn enthielt übrigens sehr wenig Harnsäure, und hatte 1,022 spec. Gew.

Concrement in der Luftröhre.

Nach der Untersuchung von Brandes ***) bestand ein beim Aufhusten ausgeworfenes Concrement aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Talkerde, und Schleim und Eiweiſs als Bindemittel.

Speichelstein.

Göbel †) hat einen Speichelstein untersucht; 15 Gran davon enthielten phosphorsauren Kalk mit organischer Materie 12,25, kohlensauren Kalk 0,212, Fett 0,375, Fleischextract 0,25, Speichelstoff 1,5, Schleim 0,166, kohlensaure Talkerde, Eisenoxyd, Wasser, Verlust 0,247.

---

*) Journal de Ch. med. VI. 129.

**) Journ. of Science. N. S. VI. 30.

***) Brandes Archiv. XXXIII. 158.

†) Jahrb. d. Ch u. Ph. 1830. III. 405.

Ungewöhnlicher Gallenstein.

Bally und Henry d. J. *) haben einen Gallenstein von ungewöhnlicher Zusammensetzung untersucht. Er war aus der Gallenblase eines Verstorbenen genommen, und bestand aus kohlensaurem Kalk 72,70 mit Spuren von Talkerde, phosphorsaurem Kalk 13,51, Schleim oder Eiweiſs 10,81, Eisenoxyd, grünem Farbstoff der Galle (und Verlust) 2,98.

Hornartige Auswüchse auf Menschen.

Dublanc **) hat hornartige Auswüchse untersucht, die sich auf dem Schulterblatt bei Menschen gebildet hatten. So viel sich aus den von ihm angeführten Versuchen schlieſsen läſst, hatten sie gleiche Natur wie die Horn- oder Nagel-Substanz, und waren in kaustischem Kali löslich; die Auflösung wurde aber von Säuren nur bei gleichzeitigem Erhitzen gefällt.

Gas aus dem Magen einer trommelsüchtigen Kuh.

Lassaigne ***) hat das Gas untersucht, welches in dem ersten Magen (dem Panzen) einer an Trommelsucht gefallenen Kuh enthalten war. Es bestand aus Stickgas 50,3, Sauerstoffgas 14,7, Kohlensäuregas 29,0 und Kohlenwasserstoffgas 6,0, und Lassaigne hält es durch seine Versuche für erwiesen, daſs letzteres aus 4 Vol. Wasserstoff und 3 Vol. Kohlenstoff bestanden habe; also ein früher noch nicht bekannt gewesenes Gas, dessen Existenz jedoch schwerlich auf eine gültige Weise bei einem Gas zu erweisen sein möchte, welches mit dem $16\frac{2}{3}$fachen Volumen anderer Gasarten gemengt ist.

---

*) Journal de Pharm. XVI. 198.

**) A. a. O. p. 151.

***) Journal de Ch. med. VI. 497.

Digitized by Google

Geologie.

Seitdem die Meinungen über den primitiven flüssigen Zustand der Erde nicht mehr getheilt sind, und kaum Jemand mehr die Ansicht, daſs sie sich in einem durch Auflösung der Bestandtheile in Wasser bedingt gewesenen, flüssigen Zustand befunden habe, vertheidigen wird, fängt die Geologie an, eine solidere Basis zu bekommen; allein seit dieser Periode sind bis jetzt nur wenige Lehrbücher darüber herausgegeben worden, so daſs das Erscheinen eines solchen gegenwärtig noch als etwas Bemerkenswerthes im Gebiete der Naturwissenschaften zu betrachten ist, wiewohl sie späterhin unstreitig eben so allgemein, wie die Lehrbücher der Mineralogie erscheinen werden. Im letzten Jahresbericht erwähnte ich eines Lehrbuchs über einen Theil der Geologie, herausgegeben von Alex. Brongniart. Dieſsmal

Leonhard's Grundzüge d. Geologie und Geognosie.

habe ich ein andres anzuführen: C. C. von Leonhard's *Grundzüge der Geologie und Geognosie; ein Lehrbuch für öffentliche Vorträge, besonders auch in Gymnasien und Realschulen, so wie zum Selbststudium.* Diese, nur 200 Seiten starke Arbeit ist eine sehr concentrirte Zusammenfassung der gesammten Wissenschaft, aus der sie alles Hauptsächliche aufgenommen hat. - Die erste Hälfte enthält die Ideen über die Bildung der Erde, über die Beschaffenheit der Erdoberfläche, als Berge und Thäler, Meere, Seen, Flüsse, Vulkane, Atmosphäre, Ge-

Digitized by Google

birgsarten und ihre Lagerungsverhältnisse, Gänge und Versteinerungen. Die letztere Hälfte enthält die mineralogische Beschreibung der Gebirgsarten, und darnach eine Aufstellung der Ordnung, in welcher sie sich übereinander gelagert finden. Dieses Lehrbuch, welches zufolge seiner zusammengedrängten Form einen vortrefflichen Leitfaden für eine ausführliche Vorlesung über die Wissenschaft abgibt, hat zugleich den damit nicht so leicht vereinbaren Vorzug, wenigstens dem gröſsten Theil nach, was man nennt Lecture zu sein, was für das Selbststudium nicht ohne Wichtigkeit ist.

Hisinger's Beiträge zu Schweden's Geognosie etc.

Schwedens geognostische Litteratur erlangt fortwährend neue Bereicherungen durch Hrn. Hisinger, dessen so lange fortgesetzten Forschungen man bis jetzt allein die allgemeinen Kenntnisse verdankt, die wir von der geognostischen Beschaffenheit des mittleren und südlichen Schwedens besitzen. Im Laufe von 1830 hat Hisinger herausgegeben: 1) eine systematische Aufstellung der scandinavinischen Gebirgsarten auf einem Foliobogen, die eine sehr bequeme Uebersicht derselben darbietet. 2) Einen französisch verfaſsten Catalog der bis jetzt in den Uebergangs- und Flötzgebirgen Schwedens gefundenen Versteinerungen, hauptsächlich für die Gelehrten des Auslandes bestimmt, welche keine Gelegenheit zur Benutzung der zerstreuten schwedischen Arbeiten haben. 3) Die fünfte Fortsetzung der Bemerkungen in Physik und Geognosie auf Reisen in Schweden und Norwegen *). Dieses Heft enthält, gleich dem vorhergehenden, nachträgliche Beobachtungen zu den früher publicirten Angaben, und bildet mit diesen eine

*) Anteckningar i physik och geognosie under resor i Sverige och Norrige.

schätzbare Sammlung von Material zu einer ausführlichen Geognosie von Schweden. Die Hauptartikel betreffen indessen mit der Naturgeschichte in Berührung stehende geologische Verhältnisse; es sind daher, in einem besonderen Heft, 8 Kupfertafeln beigefügt, welche früher nicht abgebildete oder selbst unbekannt gewesene Versteinerungen darstellen, deren Entdeckung man Hisinger zu danken hat, wovon aber das Nähere in die Berichte über Zoologie und Botanik gehört.

Geogonische Theorie von Davy.

Humphry Davy, den die Wissenschaften verloren gerade zu Anfange derjenigen Lebensperiode, wo die Früchte der reichen Erfahrung des Jünglingsalters gereift sind, hat kurz vor seinem Tode ein Werk geschrieben, welches *Consolation in travel, or last days of a Philosopher* betitelt ist, und sich, wie Alles was aus der Hand dieses ungewöhnlichen Mannes kam, durch Geist und originelle Ideen auszeichnet. Unter andern enthält dieses Werk eine Theorie über die Bildung der Erde, welche, obgleich sie in der Hauptsache mit der im Jahresbericht 1822 dargestellten übereinkommt, doch in ihren Hauptzügen gekannt zu werden verdient, gerade weil sie von H. Davy ist.

„Zu einem Entwurf der ersten Geschichte des Erdballs, sagt er, finden sich nur Analogien, welche von verschiedenen Köpfen ungleich ausgelegt oder angewandt werden können. Astronomische Berechnungen und trigonometrische Messungen beweisen, daſs die Erde ein an den Polen abgeplattetes Sphäroïd ist, und diese Gestalt ist gerade diejenige, die ein flüssiger Körper annehmen würde, wenn er, um seine Achse sich drehend, entweder in Folge von Abkühlung oder aus einer anderen Ursache, erstarrte. Ich nehme daher an, daſs der Erdball in

dem frühesten Zustand, in dem ihn unsere Phantasie zu einem Gegenstand der Betrachtung machen kann, eine um die Sonne sich drehende, flüssige Masse mit einer ungeheuren Atmosphäre gewesen sei, und daſs durch Erkalten ein Theil der Atmosphäre sich zu Wasser condensirt, und dieses nun gewisse Stellen der Erdoberfläche eingenommen habe. In diesem Zustande konnte nichts Lebendes sich darauf befunden haben, was dem jetzigen Systeme von lebenden Wesen angehört; und ich nehme an, daſs die krystallinischen, oder wie sie die Geologen nennen, die primitiven Gebirgsarten, die keine Spur einer früheren Ordnung der Dinge enthalten, das erste Resultat der erstarrenden Oberfläche geworden sind. Bei fortfahrender Abkühlung zog sich das Wasser, welches vorher mehr oder weniger die Oberfläche bedeckt hatte, zusammen; es bildeten sich daraus starre Absetzungen, und die Schnecken- und Corallen-Thiere, die Erzeugnisse der ersten Schöpfung, begannen ihre Arbeiten, und es stiegen mitten im Ocean Inseln auf, gebildet durch das Schöpfungsvermögen der Millionen von Zoophyten. Diese Inseln bedeckten sich bald mit Gewächsen, welche höhere Temperaturen vertragen und verlangen, wie Palmen und solche Pflanzenarten, von denen man die Analoga nur auf den wärmsten Theilen des Erdballs wieder findet. Die Inseln, welche noch nicht bis über die Wasserfläche gelangt waren, und die Strände der ersteren bedeckten sich mit Wasserpflanzen, in denen Schaalenthiere und Fische ihre Nahrung fanden. Das Wasser auf der Erde enthielt noch eine groſse Menge von Stoffen aufgelöst, die es beim Erkalten absetzte, und daraus entstand der Sand, damit füllten sich die Corallenbänke an, und wurden zugleich mit den an den Stränden

Digitized by Google

des primitiven Landes befindlichen Ueberresten von Schnecken und Fischen verbunden, und so wurde das erste Lager von secundären Gebirgsarten gebildet. Indem sich die Temperatur auf der Erde erniedrigte, wurden, als Bewohner derselben, eierlegende Reptilien geschaffen, und Schildkröten, Krokodille und verschiedene der riesenartigen Thiere aus dem Geschlechte Saurus scheinen sich in dem Wasser der Buchten des ersten Festlandes aufgehalten zu haben. Allein während dieses Zustandes war der Verlauf der Dinge ein ganz anderer, als heut zu Tage. Die Erdrinde war sehr dünn und die glühend geschmolzene Masse nahm schon nahe unter der äufsersten Oberfläche ihren Anfang. Durch theilweise Zusammenziehungen der Masse entstanden Oeffnungen, in welche Wasser eindrang, und hierdurch entstanden die ungeheuren Vulkan-Ausbrüche, die einen Theil der Oberfläche hoben, während ein anderer eingedrückt wurde, die Berge bildeten und weit erstreckte Absetzungen aus dem primitiven Ocean veranlafsten. Umwälzungen dieser Art müssen in den frühesten Epochen der Natur sehr dicht auf einander gefolgt sein, und die einzigen Ueberreste von lebenden Wesen, die sich in den Lagern vorfinden, welche als Denkzeichen dieser Revolutionen geblieben, sind von Pflanzen, Fischen, Vögeln und eierlegenden Reptilien, Geschöpfe, die unter einem solchen Kampfe der Elemente noch am besten existiren konnten. Als später diese Umwälzungen weniger häufig statt fanden, der Erdball mehr abgekühlt war, und die Verschiedenheit in seinen Temperaturen durch die Gebirgsketten besser beibehalten wurde, entstanden als seine Bewohner vollkommenere Thiere, von denen gegenwärtig viele, wie z. B. das Mammuth, Megalonix, Mega-

Digitized by Google

therium, die gigantische Hyäne, wieder untergegangen sind. In dieser Periode scheint die Temperatur des Meeres nicht viel höher gewesen zu sein als jetzt, und die Veränderungen, die durch manche zufälligerweise geschehene Durchbrechungen desselben entstanden, scheinen keine festgewordenen Gebirgsarten nach sich gelassen zu haben. Allein eine von diesen Durchbrechungen scheint von bedeutender Erstreckung und längerer Dauer gewesen zu sein, und die Entstehung aller jener abgeschliffenen Steine, des Kieses und Sandes, die wir nun gewöhnlich Diluvial-Ueberreste nennen, veranlaſst zu haben; und es ist wahrscheinlich, daſs diese Wirkung im Zusammenhange stand mit der durch vulkanisches Feuer verursachten Hebung von neuem Festland auf der südlichen Hemisphäre. Sobald sich die Ordnung der Dinge so festgestellt hatte, daſs die schrecklichen Revolutionen, die von dem gestörten Gleichgewicht zwischen den Wirkungen der abkühlenden und der erhitzenden Kräfte verursacht wurden, nicht mehr zu befürchten waren, wurde der Mensch geschaffen, und seit dieser Periode haben sich in dem physischen Zustande des Erdballs wenige Veränderungen zugetragen. Im Zusammenhang mit dieser, hier angenommenen Hypothese muſs erinnert werden, daſs die gegenwärtige feste Oberfläche der Erde nur eine dünne Rinde ist, welche einen glühend flüssigen Kern einschlieſst, daſs wir also wohl noch nicht von der Gefahr einer durch Feuer bewirkten Catastrophe uns für befreit halten können.

Wiewohl die hier entwickelten Ideen nur als eine Hypothese zu betrachten sind, — als einer der Ruhepunkte, auf denen die Einbildungskraft bei Betrachtung dieses Gegenstandes verweilen kann, so

Digitized by Google

sind doch Thatsachen vorhanden, welche beweisen, daſs die Erde im Inneren eine höhere Temperatur habe, als auf der Oberfläche, nähmlich die Temperatur-Zunahme in der Tiefe der Gruben, und die Menge von warmen Quellen, die fast in allen Ländern in der Tiefe entspringen. Daſs den Vulkanen dieser allgemeine und einfache Umstand zu Grunde liege, ist eine der Ordnung der Dinge gemäſsere Ansicht, als sie von partiellen chemischen Wirkungen, wie der Einwirkung von Luft und Wasser auf die brennbaren Radicale der Alkalien und Erden, abzuleiten, wiewohl es sehr wahrscheinlich ist, daſs auch diese unter der Rinde des Erdkörpers vorhanden sein und einige der Wirkungen des vulkanischen Feuers bedingen können; und meine Ideen hierüber möchten nun um so mehr Vertrauen verdienen, als ich selbst lange Zeit die Ursache der vulkanischen Ausbrüche den chemischen Wirkungen jener brennbaren Metalle zuschrieb, und zur Bestätigung dieser Vorstellung fruchtlose und nicht selten gefährliche Versuche anstellte.“

In Betreff der vielen, stets miſsglückten Versuche, die Lehren der Geogonie mit der Mosaischen Schöpfungsgeschichte in Einklang zu bringen, bemerkt Davy: „auch bei der Ueberzeugung von dem göttlichen Ursprung des Schöpfungsbuches, muſs doch zugegeben werden, daſs es nicht zur Absicht hatte, den Juden ein System der Philosophie zu geben, sondern Gesetze für Lebensweisheit und Moral; ein groſser Mann und wahrer Christ erhob daher vor zwei Jahrhunderten seine Stimme gegen diese Anwendung des Worts der heiligen Schrift, und gegen die oft geschehenden Aenderungen ihres Sinnes in der Absicht, sie mit menschlichen Vorstellungen übereinstimmend zu machen,“ „wodurch, sagt Lord Ba-

Digitized by Google

con, nicht allein falsche philosophische Systeme, sondern auch ketzerische Religionsbegriffe entstanden; wäre es recht, die heilige Schrift auf solche Weise auszulegen, und darin wissenschaftliche Systeme zu suchen, so hätte Galilei seine Verfolgung verdient, und wir müſsten noch glauben, daſs sich die Sonne um die Erde drehe."

Die Vorstellungsweise von der Bildung der secundären Gebirgsarten nach der Huttonschen Theorie, widerlegt Davy folgendergestalt: „Er nimmt an, daſs die Erdoberfläche unaufhörlich zermalmt und vom Wasser abgespült werde, so daſs ihre Masse zuletzt auf den Boden des Meeres gelange, wo sie unaufhörlich wechselweise durch Feuer wieder fest werde, sich erhöhe und regenerire, und die Ruinen der alten Welt die Grundmasse zu einer neuen werden. Er setzt stets dieselben Typen für todte und lebende Körper voraus, und nimmt an, daſs die Ueberreste von Gebirgsarten, Pflanzen und Thieren aus einem Zeitalter eingeschlossen enthalten seien in den Gebirgsarten, die in einem anderen Zeitalter von dem Grunde des Oceans aus emporgehoben werden. Wäre diese Ansicht richtig, so müſste man in den ältesten secundären Lagern nicht allein die Ueberreste von noch gegenwärtig auf der Erde lebenden Wesen, sondern auch die Producte menschlicher Arbeiten finden, da der Mensch unter den auf der Erde lebenden Geschöpfen das kräftigste und am meisten ausgebreitete ist. Allein dieſs ist nicht der Fall. Jedes Stratum von secundären Gebirgsarten hat seine eigenen, gegenwärtig untergegangenen Species von Pflanzen und Thieren. In den untersten und folglich zuerst gebildeten sind sogar Pflanzen-Ueberreste selten; in den darauf folgenden finden sich Schnecken und Pflanzen zusam-

men; in den folgenden kommen Knochen von Fischen und eierlegenden Reptilien vor; darauf kommen, mit letzteren, Knochen von Vögeln; in einer noch jüngeren Klasse von Lagern findet man ausgestorbene Geschlechter von Säugethieren, und nur in den wenig verschmolzenen Lagerungen, der sogenannten Diluvial-Formation, findet man Knochen von noch lebenden Säugethieren-Species, untermengt mit Knochen von untergegangenen Geschlechtern. Allein in keiner von diesen, sogenannten secundären, tertiären oder diluvialen Formationen hat man Ueberreste vom Menschen oder dessen Kunstwerken gefunden. Ich halte es für unmöglich, daſs man nicht bei Betrachtung der organischen Ueberreste, die sich in einer der älteren secundären Straten, z. B. im Lias-Kalkstein oder seinen gleichzeitigen Formationen, finden, die Ueberzeugung gewinne, daſs die lebenden Wesen, von denen sie herstammen, einer, von der gegenwärtigen sehr verschiedenen Ordnung der Dinge angehört haben. Die riesenhaften Gewächse, den Palmen unter dem Aequator am ähnlichsten, und die nur in sehr hohen Temperaturen existiren konnten; die ungeheuren Schildkröten, die man Megalosauri genannt hat, statt der Füſse mit Schwimmflosſen versehen, und gekleidet in Schuppen und mit den gröſsten Wallfischen an Gröſse wetteifernd oder sie übertreffend; und die groſsen Amphibien, die Plesiosauri, mit, den Schildkröten ähnlichen Körpern, aber Hälsen länger als die Körper, vermuthlich um von dem auf seichteren Stellen des Meeresbodens wachsenden Grase leben zu können; — alle diese Geschöpfe scheinen einen Zustand anzudeuten, unter welchem ein niedriges Land und weit ausgedehnte Strände aus einem unermeſs-

Digitized by Google

lichen, aber ruhigen Ocean aufstiegen, und während welcher noch keine hohe Gebirgsrücken vorhanden waren, die eine Verschiedenheit in der Temperatur und Winde und Stürme hätten hervorbringen können. Würde die gegenwärtige Erdoberfläche bis zum Meeresboden herabgesenkt werden, oder würde eine groſse Revolution verursachen, daſs, was gegenwärtig Land ist, zuerst mit Wasser bedeckt, und nachdem es mit einer fest werdenden Masse von Sand und Schlamm verhüllt worden wäre, wieder durch vulkanische Kraft daraus emporgehoben würde, wie verschieden würden nicht seine Charactere von denen aller jetzigen secundären Formationen sein. Den Hauptzug darin würden ohne Zweifel die Ueberreste menschlicher Werke ausmachen; behauene Steine, Statuen von Marmor und Bronze, Geräthschaften von Eisen und Bein würden an den meisten Stellen dieses neuen Stratums viel allgemeiner vorkommen, als die Ueberreste der niederen Thiere. Die Säulen von Pästum und Agrigentum, oder die ungeheuren Brücken von Eisen und Granit über die Themse würden sehr auffallend mit den Knochen von Krokodillen oder Sauri in den älteren, oder mit den Knochen von Mammuth und Elephas primogenus in den diluvialen Lagern contrastiren. Jeder, der über diesen Gegenstand nachdenkt, wird sich überzeugen, daſs das verhältniſsmäſsig späte Auftreten sowohl der gegenwärtigen Ordnung der Dinge als des Menschen, als Beherrschers der Erde, eben so sicher ist, wie die Zerstörung einer vorweltlichen anderen Ordnung mit anderen lebenden Formen, von denen nun nichts mehr Entsprechendes im Leben gefunden wird, und deren Ueberreste bewundernswerthe Monumente der Revolutionen der Natur sind."

Electrischer Zustand der Gänge.

Foxe *) führt einige mit dem electromagnetischen Multiplicator angestellte Versuche an, die beweisen sollen, daſs verschiedenartige Gänge entgegengesetzte Electricitäten haben; allein diese Resultate können auch in sehr unbedeutenden, mit dem electrischen Zustand der Gänge in keinem Zusammenhang stehenden Umständen ihren Grund haben, so wahrscheinlich es auch übrigens ist, daſs im Innern der Erde die Electricität nirgends im Gleichgewicht sei, so oft Wasser mit Körpern in Berührung kommt, die durch Berührung entgegengesetzte Electricitäten annehmen.

Temperatur u. Salzgehalt des Oceans.

Lenz **), ein Begleiter **Kotzebue's** auf dessen Reise um die Welt in den Jahren 1823 bis 1826, hat über die Temperatur und den Salzgehalt des Oceans sehr interessante Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, daſs die Temperatur des Meeres mit der Tiefe abnimmt vom 45 Gr. nördlicher Breite bis zum Aequator. Die Versuche wurden nicht auf gröſsere Tiefen als 1000 Faden angestellt; in den Breiten von 53° bis 45° ist die Temperatur + 10°, und nimmt so langsam ab, daſs sie noch auf 400 Faden dieselbe ist; alsdann nimmt sie unter der Oberfläche um so rascher ab, je mehr man sich dem Aequator nähert. Die niedrigste, in der Tiefe beobachtete Temperatur war + 2°,2, und wo diese in einer gewissen Tiefe angetroffen wurde, blieb sie auch in einer noch tieferen unverändert. In je höheren Breiten die Untersuchungen vorgenommen werden, um so mehr nähert sich die Stelle, wo die Temperatur 2°,2 an der Meeres-Oberfläche ist; allein **Lenz** hatte nicht Gelegenheit auszumitteln,

in

---

*) Journal de Ch. med. VI. 690.

) **Poggendorff's Annal. XX. 73.

in welcher Breite sich diese Temperatur bis zur Meeresfläche erhöht. — Aus den Versuchen über den Salzgehalt des Oceans ging hervor, daſs das atlantische Meer einen gröſseren Salzgehalt habe als die Südsee, das indische Meer dagegen in der Nähe des atlantischen salziger ist, als in der Nähe der Südsee. In diesen beiden Meeren gibt es ein nördliches und ein südliches Maximum von Salzgehalt; das Minimum zwischen diesen beiden fällt in das atlantische Meer einige Grade nördlich vom Aequator. In dem atlantischen Meer ist der westliche Theil salziger, als der östliche; die Südsee scheint in allen Längen gleichen Salzgehalt zu haben. Das gröſste specifische Gewicht des Wassers im atlantischen Meere fiel in das nördliche Maximum, bei 20° nördl. Breite und 40° westl. Länge von Greenwich, und betrug 1,028550. Das südliche Maximum bei 20°,11 südlicher Breite und 37°,33 westlicher Länge 1,028333. Das nördliche Maximum in der Südsee bei 22° nördl. Breite war 1,027176, und das südliche bei 17° südl. Breite war 1,028086. Es traf bei 119° westlicher Länge ein und war die einzige Stelle, wo das spec. Gewicht in der Südsee bis zu 1,028 ging; von diesen Maximums nimmt der Salzgehalt sowohl nordwärts als südwärts ab. Das Minimum war im atlantischen Meer in der Nähe des Aequators 1,02595, und bei 54°,49 nördl. Breite 1,025345. In der Südsee war das Minimum auf 12° südlich vom Aequator 1,02550, und bei 55°,11 nördl. Breite 1,024971. Die Ursachen dieser Verschiedenheiten im Salzgehalt scheinen in der an ungleichen Stellen ungleich starken Verdunstung des Meerwassers zu liegen. Darum fällt das Minimum am Aequator in die Stellen, wo fast beständig ruhige Luft herrscht, und bei den Maximums ist die

Digitized by Google

Verdunstung, zufolge der von einer hohen Temperatur unterstützten Wechsel der Witterung, auch am gröſsten. Vermuthlich liegt dem ungleichen Salzgehalt des atlantischen Meeres auf ungleichen Seiten eine gleiche Ursache zu Grund.

Niveau-Verschiedenheit des Meeres auf beiden Seiten der Landenge von Panama.

Bei Nivellirungsversuchen an der Landenge von Panama, die zur Bestimmung verschiedener Umstände, in Betreff einer zwischen dem atlantischen und stillen Meere beabsichtigten Canal-Verbindung, von Lloyd *) angestellt wurden, ergab es sich, daſs bei Panama die mittlere Höhe der Wasserfläche des letzteren um 3,52 engl. Fuſs höher ist, als die des atlantischen Meeres bei Chagres.

Vulkane in Central-Asien.

Die Existenz von Vulkanen in dem mittleren Theile von Asien, mehrere Hunderte Meilen vom Meere entfernt, die man lange aus dem Grunde bezweifelte, daſs man die Nähe des Meeres als eine unumgängliche Bedingung zu Vulkan-Ausbrüchen betrachtete, ist durch Mittheilungen von A. v. Humboldt bestätigt worden **). Derselbe stellt die Ansicht auf, daſs diejenige Einsenkung von Asien, von welcher das caspische Meer den tiefsten Theil ausmacht, dessen Spiegel um 300 Fuſs tiefer liegt, als der des Weltmeers, durch vulkanische Erhebung von Persien und anderer, in gewisser Entfernung davon gelegener höherer Länder, vielleicht auch des tartarischen Hochlandes, entstanden sei.

Erdbeben.

Die Anzahl der im J. 1830 bemerkten Erdbeben ist nicht groſs gewesen. Den 26. Jan. bemerkte man in Lucca von $\frac{1}{4}$4 bis $\frac{1}{2}$6 Morgens 3 kleinere Erdstöſse; den 7. Februar um 10 Uhr Morgens in Agram ein geringer Stoſs. Den 9. März stürzte in

---

*) Poggendorff's Annal. XX. 131.

**) A. a. O. XVIII. 1. u. 319.

Digitized by Google

Folge eines Erdbebens im Kaukasus ein groſser Theil eines hohen Berges in ein fruchtbares Thal hinab und zerschmetterte über 500 Menschen, die ihre Zuflucht im Tempel gesucht hatten. Kleinere Stöſse wurden zu Mühlhausen bemerkt; zu St. Louis und Basel ein starker Stoſs, von einem rollenden Getöse, wie aus grobem Geschütz, begleitet; und endlich haben ganz kürzlich die Zeitungen undetaillirte Angaben über ein Erdbeben in China berichtet, welches sich sehr weit erstreckt und 12 Städte zerstört haben soll, wobei mehr als eine Million Menschen umgekommen wäre.

Digitized by Google

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google